

## 전자빔 전조사를 이용한 Polyvinylidene Fluoride 다공막의 친수화 개질

최용진<sup>†</sup> · 이성원\* · 서봉국\*\* · 김민\*

동의대학교 화학공학과, \*동국대학교 안전환경시스템공학과, \*\*한국화학연구원 그린화학연구단  
(2011년 1월 20일 접수, 2011년 3월 18일 수정, 2011년 3월 24일 채택)

### Hydrophilic Modification of Porous Polyvinylidene Fluoride Membrane by Pre-irradiating Electron Beam

Yong-Jin Choi<sup>†</sup>, Sung-Won Lee\*, Bong-Kuk Seo\*\*, and Min Kim\*

Department of chemical engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

\*Department of safety & environmental engineering, Dong-guk University, Kyungju 780-714, Korea

\*\*Division of green chemistry, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

(Received January 20, 2011, Revised March 18, 2011, Accepted March 24, 2011)

요약: 본 연구에서는 소수성 표면의 막을 친수화시키는 방법으로 기존의 방법(브렌딩, 화학적처리 및 post-irradiation에 의한 광조사법)의 단점을 극복하기 위해 주고분자에 전자빔을 전조사하는 방법을 제안하였다. 본 연구 제조공정은 4부분으로 구성되며 첫째로 주고분자를 전자빔을 이용하여 수증기 및 공기조건하에서 전조사함으로써 친수기를 도입하는 전구체의 제조공정, 이를 이용하여 도프를 제조하는 도프용액 제조공정, 도프용액을 부직포 위에 캐스팅하는 캐스팅 공정, 마지막으로 비용매에 침적하여 응고시켜 분리막을 형성시키는 분리막 제조공정으로 이루어진다. 이렇게 제조된 분리막은 기존의 친수화 방법을 통하여 얻어진 다공 분리막에 비하여 보다 균일한 형태의 친수화가 가능하며, 제조공정의 단순화를 꾀할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이를 수행하기 위해 소수성 고분자인 polyvinylidene fluoride (PVDF)를 75~125 K Gray 범위 선량의 전자빔(electron beam, EB) 조사하여 전구체를 제조하였다. 제조된 전구체는 FTIR, EDS, DSC 등에 의해 친수기의 도입 및 도입정도를 확인한 결과, 하이드록실기가 친수성기로 도입되었고, 도입정도로는 주쇄의 탈수소화 반응경로에 의해 이루어진 것으로 추론 할 수 있었다. 제조막의 친수화는 접촉각 측정을 통하여 평가하였다(pristine PVDF로 제조된 막의 접촉각은 약 62°, 125 K Gray-PVDF로 제조된 막의 접촉각은 13°). 또한 제조된 PVDF 다공막의 다공성도를 수은압입측정을 통하여 평가하였으며 SEM 이미지를 통하여 물폴로지 및 표면 공경사이즈를 관찰하였다. 그들의 결과는 전자빔의 선량이 높게 조사된 PVDF전구체를 사용한 막일수록 공경의 크기 및 다공도(pristine PVDF : 82%, 125 K Gray-PVDF : 63%)가 감소되고 있음을 나타내었다. 순수 투과실험에서도 동일한 경향을 나타내어 pristine PVDF의 경우는 892 LMH, 125 K Gray-PVDF의 경우는 355 LMH의 결과를 얻었다.

**Abstract:** A method of light pre-irradiation, one of methods modifying hydrophobic surface to hydrophilic surface in a membrane, was proposed to overcome the drawback of previous methods such as blending, chemical treatment and post-irradiation, Process of membrane preparation in the study was comprised of 4 parts as follows: firstly process of precursor preparation to introduce hydrophilic nature under atmosphere and aqueous vapor by irradiating electron beam (EB), secondly process of dope solution preparation to cast on non-woven fabrics, thirdly process of casting to prepare membrane and finally process of coagulation in non-solvent to form porous structure. The merit of this method might show simple process as well as homogenous modification compared to previous methods. To carry it out, precursor was prepared by irradiating EB to powder PVDF at 75~125 K Gray dose. Precursor prepared was analyzed by FTIR, EDS and DSC to confirm the introduction of hydrophilic function and its mechanism. From their results, it was inferred / conformed that hydrophilic function was hydroxyl and it was introduced by dehydrozenation. Hydrophilicity of membranes prepared was

<sup>†</sup>주저자(e-mail: yjchoi64@deu.ac.kr)

evaluated by contact angle (pristine PVDF : 62°, 125 K Gray-PVDF 13°). Porosity was evaluated by mercury intrusion method, simultaneously morphology and surface pore size were observed by SEM photographs. The result showed the trend that more dose of EB led to smaller pore size and to lower porosity (pristine PVDF : 82%, 125 K Gray-PVDF : 63%). Trend of water permeability was similar to result above (pristine PVDF : 892 LMH, 125 K Gray-PVDF : 355 LMH).

**Keywords:** hydrophilic modification, hydrophobic, polyvinylidene fluoride, pre-irradiation, electron beam

## 1. 서 론

다공성 분리막의 지속적인 발달은 그 용도의 범위를 다양하게 변화시키고 있다. 기존의 약품정제, 식품농축 등의 고전적 응용의 범위를 넘어 해수담수화, 수처리의 요소기술, 연료전지의 수소교환막 등 물관련 정화기술 및 에너지 변환기술로 확대를 꾀하고 있다[1-5]. 특히 수처리 분야에 있어서 분리막은 하·폐수의 정화 및 재이용의 경우, SS (suspended solid) 및 영양염류의 효율적인 제거를 통한 방류수질의 질적 향상에 기여할 뿐만 아니라, 음용수를 목적으로는 상수의 경우에 있어서도 탁질제거 및 미생물제거에 탁월한 성능을 발휘함으로써 그 수요가 폭발적으로 성장하고 있다. 그러나 이런 분리막을 기초로 한 프로세스의 경우, 공통적으로 나타나는 바람직하지 않은 현상은 막오염 현상이다[6,7]. 이는 공경의 폐쇄로 인한 처리량의 감소 및 운전상의 어려움을 초래한다. 또한 이를 제거하기 위한 빈번한 세정은 공정의 단락을 초래함으로써 공정의 연속성의 장애로 이어져 운영비의 상승을 초래하고 있다. 따라서 이를 극복하기 위한 노력이 두 갈래의 방향에 의해 접근해 오고 있는데, 그 하나는 공정연구를 통한 막오염의 최소화를 꾀하는 방법이고[8,9] 또 다른 하나는 사용되는 막소재를 대체 혹은 변화시켜 내오염 분리막을 제조하는 방법이다. 특히 내오염 분리막 소재연구에 있어서는 분리막 표면 친수화를 우선적으로 고려하고 있다. 분리막의 친수화를 시키는 이유로는 오염물질의 대부분은 소수성 물질이고 소수성 표면을 갖는 분리막은 오염물질과 소수성 상호작용력에 의해 오염물질의 퇴적을 동반함에 따라 오염도를 가중 시키기 때문이다. 따라서 친수화된 막표면은 용질과의 소수성 상호작용력을 약화시켜 오염도를 개선시킬 수 있다. 이러한 친수화 방법으로는 브렌딩 방법, 화학적 처리방법 및 광조사를 통한 표면개질 방법을 들고 있다[10-14]. 브렌딩 방법에 의한 친수화의 경우는 브렌딩한 고분자 상호간의 혼용성(miscibility)이 심각히 고려되어야 하는데, 대부분의 경우 친수고분자와 소수고분자의 혼용성의 정

도는 매우 떨어져 막전체에 균일한 친수기의 도입에 제약을 가하고 있다[13]. 화학적 처리 방법에 있어서는 제조된 막에 화학적 처리를 적용하게 되는 데 화학적 처리에 따른 막의 외형적 변형을 억제하기 위해 마일드(mild)한 화학처리를 수행할 수 밖에 없어 막전체에 걸친 균일한 친수기의 도입에 한계를 드러내고 있다[15]. 최근에 걸쳐서는 광조사 공정을 적용하여 편리하고 간단하게 친수화를 수행하고 있으며, 광원으로는 프라즈마, 자외선, 감마선, 이온빔 및 전자빔 등이 사용되고 있다[11,12]. 광조사를 이용하는 방법은 대부분 이미 제조된 막에 광을 조사한 후 그라프팅시키거나 혹은 개질시키는 방법인 후조사법(post-irradiation)을 적용하고 있으며, 이러한 후조사에 의한 광조사법은 앞서 설명한 브렌딩 및 화학적 처리방법과 마찬가지로 막전체에 균일한 친수기를 도입하는 데 한계를 노출하고 있는 실정이다[16,17]. 이를 극복하기 위한 노력으로 아주 최근에는 주고분자에 광을 전조사하여 친수성 단량체를 그라프팅시켜 전구체를 제조해, 이를 막제조에 응용하고 있으며, 이는 기존의 친수화 기술에 비하여 막전체에 걸쳐 보다 균일한 친수화를 수행할 수 있다고 보고하고 있다[11]. 그러나 이들의 경우에 있어서는 전구체에 친수기를 도입하기 위해 단량체(monomer)를 주쇄상에 그라프팅시키는 방법을 적용하고 있어 부반응물의 생성 가능성이 높아 별도의 정제과정이 필요하게 된다. 이는 제조의 복잡성을 초래하고 제조막의 단가상승을 초래하는 요인으로 작용하고 있다. 본 연구에서는 이를 개선하기 위해 단분자형 친수기를 주고분자의 주쇄상에 개질시킨 전구체를 제조하고 이를 이용하여 분리막을 제조함으로써 보다 간편하고 단순한 형태의 친수화 막 제조공정을 개발하고자 하였다. 이를 구현하기 위해 본 연구에서는 소수성 고분자로 알려진 PVDF를 개질하고자 하였으며 단분자형 친수기를 도입하기 위해서는 수증기 및 공기 분위기하에서 광원으로 전자빔을 적용하였다. 이 전구체를 도프용액의 주고분자로 하여 wet-dry 상전이법을 통하여 다공막을 제조하고 그것의 특징을 관찰하였다.

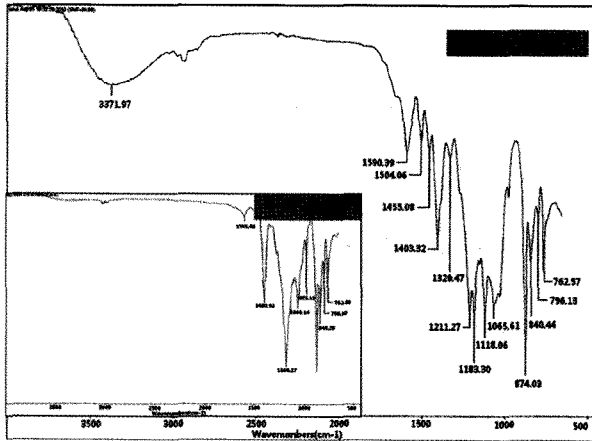


Fig. 1. FTIR spectrum of pristine PVDF and EB-irradiated PVDF precursor.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

전구체를 제조하기 위해 PVDF (상품명 : Kynar 761)는 Amoco사로부터 제공 받아 어떤 정제도 거치지 않고 사용하였다. 공경 형성제인 PVP K-15 (polyvinyl pyrrolidone,  $M_w$  10,000, TCI)은 (주)동경화성으로부터 구입하였으며 어떤 정제도 거치지 않고 사용하였다. 양용매인 DMAc (N, N-Dimethylacetamide)은 대금화정에서 구입하여 어떤 정제도 거치지 않고 사용하였다.

### 2.2. Precursor의 제조

PVDF 2.0 kg을 4개의 폴리에틸렌 주머니에 각각 500 g씩 나누고 40%의 수증기상태 및 공기를 주입하여 밀봉하였다. 이들을 상온에서 전자빔(electron beam : EB)의 조사선량을 0, 75, 100, 125 K Gray로 변화시켜 반응을 유도함으로써 친수기의 도입을 꾀하였다.

### 2.3. Precursor의 분석 및 평가

FTIR (Jasco 460, Japan)를 이용하여 PVDF 및 전자빔에 의해 조사된 시료의 물질 변화를 분석하였다. EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy, Model JSM-6360 LV, Japan)를 이용하여 물질들의 정성 및 정량분석을 하였다. 열분석에 있어서는 DSC (differential scanning calorimeter, TA co, Model 1000, Japan)를 이용하여 heating rate를 10°C/min로, cooling rate를 10°C/min로 하여 -50°C에서 300°C의 범위에서 측정하였다.

### 2.4. 다공성 분리막의 제조

공경형성제인 PVP K-15를 5~20 wt%로 칭량하여 양용매인 DMAc 50~85 wt%에 첨가한 후 60°C에서 녹이고, 이후 주조 분자(pristine PVDF, 75 K Gray-irradiated PVDF, 100 K Gray-irradiated PVDF 및 125 K Gray-irradiated PVDF) 전구체를 교반과 함께 10~30 wt%넣어 6시간 이상 균일한 용액이 될 때까지 녹였다. 기포를 제거하기 위해 이 용액을 상온에서 70 cmHg 미만으로 감압하였다. 이를 PET부직포 위에 130  $\mu$ m로 조절하여 casting knife를 이용 casting하였다. 다공성을 유도하기 위한 상전이 공정의 비용매는 물을 사용하였으며, 응고조의 온도는 40°C로 유지하였다. 제조된 막은 60°C에서 하루 침적시켜 잔류 용매 및 공경형성제를 제거하였다. 이후 알코올 수용액에 수차례에 걸쳐 수세한 후 증류수에 보관하였다.

### 2.5. 분리막의 평가

접촉각(contact angle)은 Model Phoenix 300을 이용하여 25°C와 상대습도 70%의 조건에서 50  $\mu$ L의 drop을 다공성 PVDF분리막 위에 떨어뜨리고 20초 후의 결과를 측정하였다. 제조막의 물폴로지는 30,000배 고배율의 표면을 FE-SEM을 통하여 관찰하였고, 수은압 입법을 통하여 porosity를 측정하였다. 한편 투과실험에 사용하고자 하는 분리막은 잔존용제 및 공경형성제를 제거하기 위해 50%의 알코올에 2일 동안 침적하고 30분간 초음파 세척기로 및 증류수로 수차례 수세하였다. 투과실험은 증류수를 이용하여 막면적 25  $\text{cm}^2$ 를 투과셀에 위치시키고 온도 25°C, 1  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 일정한 압력하에서 5회 이상 측정하고 평균값으로 산출하였다. 투과유속은 LMH ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )로 평가하였다. 여기서 L은 투과된 물의 L수,  $\text{m}^2$ 은 막면적, h는 투과시간으로 시간을 나타낸다.

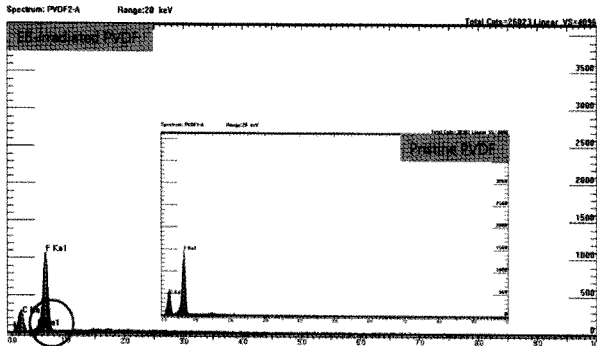
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. FTIR 스펙트럼 분석

Fig. 1은 pristine PVDF와 EB-irradiated PVDF precursor의 FTIR스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서는 하드로실기로 인식 되는  $3,200 \text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 및 -C-O-기로 인식되는  $1,100 \sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼으로부터 PVDF 주쇄에 하이드록실기에 의한 친수화기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 광조사 기법을 사용하는

**Table 1.** Relationship between molar ratio of elements and EB dose

EB dose. / Component	C [mole%]	H [mole%]	F [mole%]	O [mole%]
0 K Gray	33.24	33.52	33.24	0
75 K Gray	33.40	27.47	33.40	5.73
100 K Gray	33.44	26.06	33.44	7.06
125 K Gray	33.51	26.53	33.51	7.45

**Fig. 2.** EDS spectrum of pristine PVDF and EB-irradiated PVDF precursor.

모디피케이션의 경우 친수성기로는 카르복실 및 하이드록실기가 도입된다. Lee 등[18]은  $\gamma$ -ray를 이용한 PVDF modification의 연구에서 탈불화수소반응(dehydrofluorination)에 의해 형성된 탄소 이중결합(C=C), 공기 중에 방사선 조사에 의한 산화반응으로 생성된 카르보닐(C=O)에 의해 친수기 및 소수기의 도입을 확인하였으나 본 연구에서는 Fig. 1의 스펙트럼에 나타난 바와 같이 카르복실을 표시하는  $1,600\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼은 관찰할 수 없었다. 이로부터 본 연구의 친수성기는 Lee 연구[18]와는 달리 탈수소불화반응(dehydrofluorination)이 아닌 탈수소화반응(dehydrogenation) 혹은 탈불소화반응(defluorination)의 반응경로에 의해 진행되었음을 추측할 수 있다. 이는 그들의 조건은 감마선의 선량이 높다는 점과 산소만을 친수 매개체로 사용했다는 점에서 본 연구의 조건과는 다소 상이했기 때문으로 판단된다. 감마선에 있어 감마선의 선량이 낮은 경우 탈수소반응이 먼저 진행되며 보다 선량이 높은 경우에는 탈불화반응을 동반한 탈불화수소반응이 진행된다. 이로써 이중결합이 형성되며 이 이중결합은 산소에 의해 퍼록사이드의 형성 후 카르복실기가 도입되는 경로를 따른다고 보고하고 있다[18]. 그러나 본 연구의 경우는 EB 선량은 낮게 조절되었고, 친수매개체를 수증기 및 산소를 사용함으로써 탈수소화반응에 따른 하이드록실기의

도입이 용이하게 이루어졌기 때문으로 설명할 수 있다. 보다 상세히 설명하면 첫째로 PVDF의 화학구조식은  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 이며, 균일 결합 분해에너지의 경우  $\text{CH}_3-\text{H}$ 의 H의 분해 해리에너지는  $435\text{ kcal/mol}$ 에 해당하며  $\text{CH}_3-\text{F}$ 의 경우는  $452\text{ kcal/mol}$ 에 상당하고 있다[19]. 그 차이는  $17\text{ kcal/mol}$ 로, 탈불소화 반응에 비하여 탈수소화 반응이 쉽게 일어나게 된다. 따라서  $-\text{CF}_2-$ 의 주쇄 보다는  $-\text{CH}_2-$ 의 주쇄에 라디칼이 형성되기 쉬운 메커니즘을 따르게 된다. 둘째로 본 연구에서의 모디피케이션 단량체는 수증기 및 산소의 단분자를 이용 및 동시조사법을 택하고 있기 때문에 EB는 물분해에 의한 하이드록실 라디칼의 생성이 쉽게 유도된다. 상기의 2가지 이유는 PVDF에 탈수소반응에 의한 하이드록실기의 도입이 되었음을 추측할 수 있는 근거가 되며 FTIR결과는 설명한 메커니즘을 뒷받침하고 있다.

### 3.2. EDS 스펙트럼 분석

Fig. 2은 pristine PVDF와 EB-irradiated PVDF precursor에 대한 EDS분석 결과이다. 보는 바와 같이 pristine PVDF에서는 C와 F의 스펙트럼만이 관찰되고 있으나 EB-irradiated PVDF precursor에서는 새롭게 O의 스펙트럼이 관찰되고 있다. 이는 FTIR결과와 종합하여 판단하면 하이드록실의 산소임을 알 수 있다. 한편  $0\sim 125\text{ K Gray}$ 로 조사된 PVDF의 EDS 결과로부터 원소의 mol%를 구하여 Table 1에 나타냈다. F (불소)의 mol%는 EB 선량을 증가시키에도 불구하고 일정하였다. 이는 하이드록실기가 F의 탈리에 의해 PVDF로 모디피케이션된 것이 아님을 입증하는 것이다. 만약 탈불소화 반응의 경로로 진행되었다면 F의 mol%는 감소되어야만 한다. 그러나 본 연구의 결과는 F의 mol%는 변함없이 일정한 분율을 유지하고 있었다. 이는 FTIR 스펙트럼 결과(3.1절 참고)에서 논의한 바와 같이 친수기가 탈불소화 반응경로가 아닌 탈수소화 반응경로를 따라 진행되고 있음을 입증하는 또 하나의 증거이다. 반면 O (산소)의 경우는 EB의 선량이 증가함에 따라 증

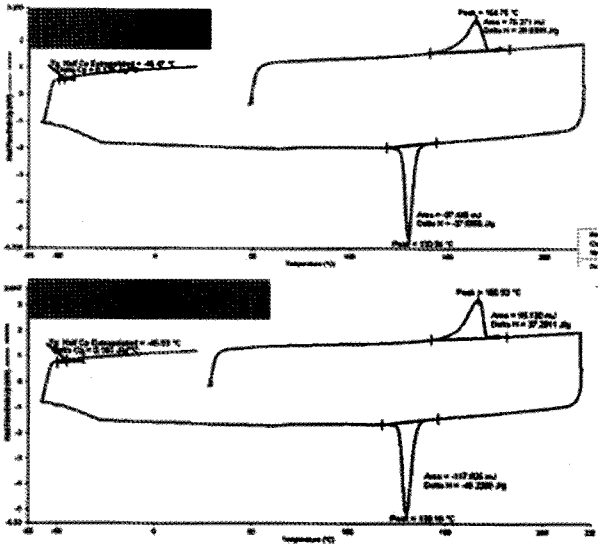


Fig. 3. DSC analysis of pristine PVDF and EB-irradiated PVDF precursor.

Table 2. Thermal behavior of pristine PVDF and EB-irradiated PVDF precursor

EB dose	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Crystallinity [%]
0 K Gray	-46.5	164.8	129.0	34
75 K Gray	-45.8	165.7		
100 K Gray	-45.6	166.2	130.5	44
125 K Gray	-45.0	166.9	130.8	44

가하고 있음을 보여 주고 있다. 이는 EB선량의 증가는 탈수소화를 보다 많이 발생시킴과 동시에, 산소 분위기 하에서 물분해로 인한 다량의 하이드록실 라디칼을 형성함을 유도함으로써 나타난 결과로 해석된다.

3.3. DSC를 통한 Precursor의 분자적 거동의 해석

Fig. 3에 pristine PVDF 및 EB-irradiated PVDF precursor의 DSC의 결과를 나타내었다. 고분자의 분자적 거동은 T<sub>g</sub> (유리전이온도) 및 T<sub>m</sub> (녹는점)의 열적변화를 통하여 설명할 수 있으며, Table 2에 T<sub>g</sub> 및 T<sub>m</sub> (녹는점)의 EB 선량에 따른 변화를 Fig. 3의 결과를 기초로 하여 표시하였다. T<sub>g</sub>는 EB 선량이 증가함에 따라 약간씩 증가하였다. 일반적으로 T<sub>g</sub>의 증가는 중합반복단위체(RU : repeating unit)의 분자량에 비례하여 증가한다 [20]. Pristine PVDF의 경우는 RU의 분자량은 64 g/mol이다, 한편 탈불소화반응에 의해서 하이드록실기가 치환되었다면 그것의 RU분자량은 61 g/mol이고, 탈수소

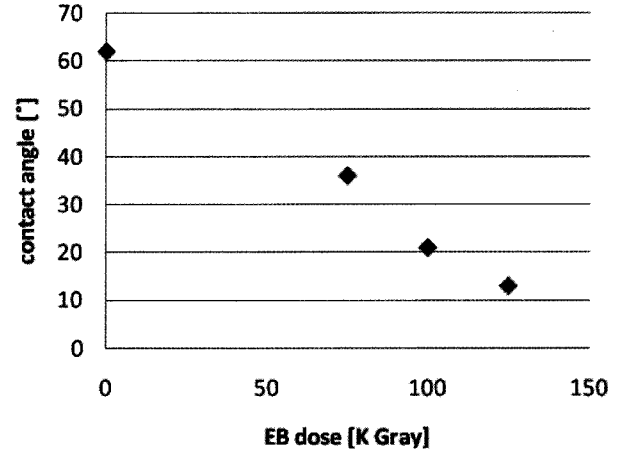


Fig. 4. Contact angle of pristine PVDF film and modified PVDFs films.

화반응에 의해서 하이드록실기가 치환되었다면 그것의 RU분자량은 78 g/mol이다. DSC에서 EB-irradiated PVDF precursor의 T<sub>g</sub>는 Pristine PVDF 보다 높은 결과를 나타내었고, 일반적인 T<sub>g</sub>와 RU 분자량의 관계로부터, 하이드록실기는 탈수소반응에 의해 도입되었음을 추론할 수 있다. T<sub>m</sub> 또한 EB 선량이 증가함에 따라 약간씩 증가하였다. 이는 EB 선량의 증가는 다량의 하이드록실의 증가를 유도하게 될 것이다. 이 하이드록실이 증가함에 따라 이에 따른 수소결합효과가 증대할 것이며 이것이 분자간력을 증가시킴에 따라 보다 큰 에너지가 필요하게 될 것이다. 따라서 EB 선량이 증가함에 T<sub>m</sub>이 증가한 것으로 판단된다.

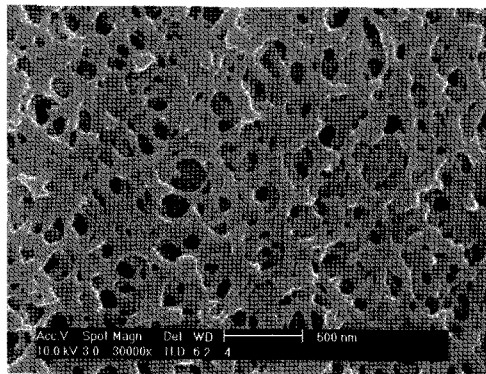
3.4. DSC를 통한 Precursor의 구조적 거동의 해석

고분자의 구조적 변화는 결정화도 및 결정화 온도의 변화를 통하여 해석할 수 있으며, 본 연구에서는 Fig. 3 으로부터 EB 선량에 따른 결정화도 및 결정화 온도 거동을 계산 및 측정하여 Table 2에 나타내었다. 결정화도는 식 (1-1)에 의해 나타낼 수 있다[20].

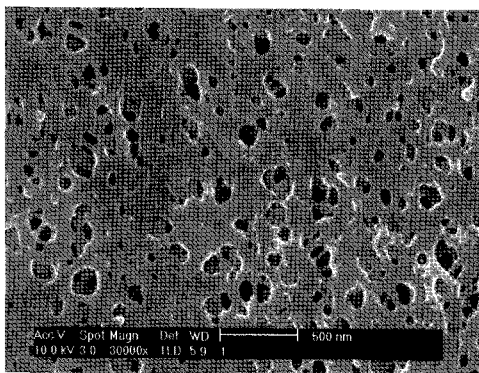
$$\text{Crystallinity (\%)} = [\Delta H_{f,c} / \Delta H_{f,100}] \times 100 \quad (1-1)$$

여기서 ΔH<sub>f,100</sub>는 결정화도 100%에서의 PVDF의 연소열, ΔH<sub>f,c</sub>는 해당 결정화 온도(T<sub>c</sub>)에서의 연소열

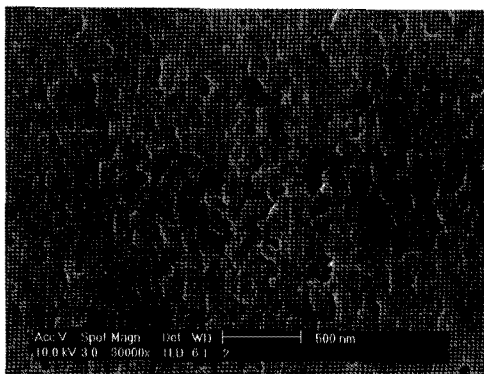
Table 2에 나타낸 바와 같이 결정화도 및 결정화온도는 pristine PVDF 보다 EB-irradiated PVDF precursor



(a) pristine PVDF



(b) 75 K Gray PVDF



(c) 100 K Gray PVDF

**Fig. 5.** SEM photographs of PVDF porous membranes.

가 다소 높음을 알 수 있다. 그러나 선량의 증가에 따른 변화폭이 아주 적음을 나타내고 있다. 이는 하이드록실기의 증가에 따른 수소결합효과가 증가하여 팩킹 밀도를 증가시킨 것으로 판단되며, 그 효과는 지수함수적으로 증가하는 경향을 보였다.

### 3.5. 접촉각을 통한 표면성질의 분석

Pristine PVDF 및 EB-irradiated PVDF의 전구체를

이용하여 다공성막을 제조한 후 그것의 접촉각을 측정하여 표면의 친수화를 평가하였고, Fig. 4는 그들의 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 pristine PVDF 다공막의 경우는 62°의 높은 접촉각을 나타내고 있는데 반하여, EB가 조사된 PVDF전구체로 제조된 다공막의 경우는 선량에 비례하여 접촉각이 저하되고 있음을 나타내고 있다. 이는 EB의 선량이 증가함에 따라 표면의 친수화도가 증가되어 접촉각이 줄어들었기 때문이다. 다시 말해서 EB 선량의 증가는 하이드록실기의 수의 증가를 의미하게 될 것이며, 이 하이드록실기의 증가는 다공막의 친수화도를 증가시키는 요인으로 작용하게 된다. 이러한 결과는 접촉각이 감소하는 현상으로 나타나게 된 것이다. 한편 Duca 등[21]의 연구에 의하면 Ar 가스를 rf플라즈마를 이용하여 PVDF 표면을 처리하면 접촉각이 순수 PVDF표면에서 71°에서 36°까지 저하한다고 보고하고 있고, Han 등[22]은 산소가스 이온빔을 이용하면 75°에서 30°까지 낮출 수 있다고 보고하고 있다. 이들의 결과는 실험측정조건이 다소 상이하여 절대적 비교는 불가능하나, Duca 등의 연구에서는 접촉각의 감소폭이 35°, 활성산소 이온빔을 이용한 Han 등의 연구에서의 감소폭은 45° 본 연구의 감소폭은 49°에 해당하였다. 본 연구의 접촉각 감소폭은 Han 등의 연구결과와 비슷한 폭으로 감소하고 있음을 보여주었고, 이로부터 전자빔을 이용하여 pristine PVDF를 성공적으로 친수화 하였음을 입증하였다.

### 3.6. 물폴로지, 공경/다공도의 평가 및 투과유속의 거동

Fig. 5는 SEM사진을 통한 PVDF 다공막들의 표면사진에 대한 관찰 결과이다. 세공경이 EB의 선량에 증가에 따라 작아지고 있음을 보여주고 있다. 이는 상전이 공정 구조 메커니즘을 통하여 설명할 수 있다. 상전이 공정의 구조 메커니즘은 제막 시스템에 영향을 미치는 다양한 연계성을 고려한 열역학적/동력학적 이론으로 설명하고 있다[23,24]. 즉 상전이과정 중 제막시스템이 열역학적으로 불완전한 경우는 용매와 비용매간의 상호 교환 속도가 빠르며, 그 결과 고분자 사슬의 물리적 뒤엉킴과 침전이 증가하여 고형화가 빠르게 진행된다. 이 과정에서 막의 스킨층에서 빠른 치밀층을 형성하게 된다고 보고하고 있다. 반면 제막시스템이 열역학적으로 안정적인 경우는 용매와 비용매간의 상호 교환 속도가 느리며 이로 인해 치밀층을 통한 비용매/기공형성체의 확산 및 유입이 원활하게 이루어짐을 보고하고 있다

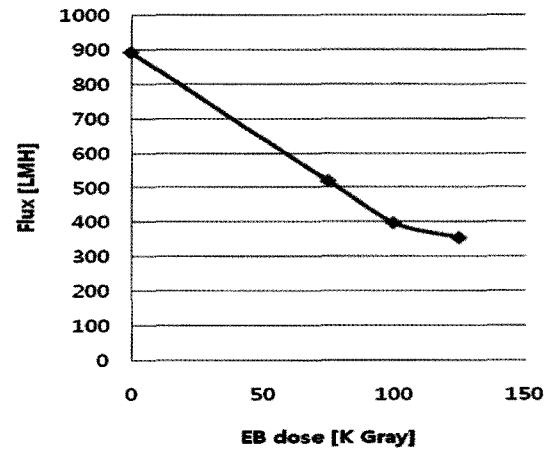
**Table 3.** Membrane porosity by analyzing mercury intrusion method

Membranes	Porosity [%]
Pristine PVDF	82
75 K Gray-irradiated PVDF	73
100 K Gray-irradiated PVDF	66
125 K Gray-irradiated PVDF	63

**Table 4.** Flux declination caused by several factors

Membranes	$\epsilon$ (porosity)	Pore size + swelling
Pristine PVDF	0	0
75 K Gray-irradiated PVDF	-98 LMH	-274 LMH
100 K Gray-irradiated PVDF	-174 LMH	-320 LMH
125 K Gray-irradiated PVDF	-207 LMH	-330 LMH

[23,24]. 상기 이론을 근거로 하여 본 연구의 결과를 설명하면, Pristine PVDF를 사용한 경우는 열역학적으로 안정된 제막시스템을 유지함으로써 용매와 비용매간의 상호 교환 속도가 느려, 고형화 속도가 느리게 작용하게 된다. 이는 기공형성제 PVDF의 확산을 원활하게 촉진시키는 요인으로 작용되어 공경사이지를 증가시킨 것으로 판단된다. 반면 EB-irradiated PVDF를 사용한 경우는 EB의 dose가 증가함에 따라 제막시스템의 불안정을 가중시켜 용매와 비용매간의 상호교환 속도가 빠르게 진행됨으로써 빠른 고형화가 발생한다. 이는 치밀한 스킨층의 빠른 형성을 유도하고 스킨층에서 작은 공경사이지의 형성을 촉진시켰던 것으로 판단된다. 한편 Table 3은 수은압입법을 이용하여 평가된 다공도에 관한 결과를 나타낸 것이다. Pristine PVDF 다공막의 경우는 다공도가 82%로 porous한 막이 형성되었고 125 K Gray PVDF 다공막의 경우는 다공도가 63%로, EB의 선량이 증가됨에 따라 PVDF 다공막은 치밀구조를 형성하고 있었다. 이는 SEM 사진의 표면 이미지와 동일한 경향을 나타내고 있었다. 최종적으로 순수투과 유속을 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. pristine PVDF 다공막의 경우는 892 LMH, 125 K Gray-PVDF 다공막의 경우는 355 LMH이었고 EB dose 증가와 더불어 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 Flux의 감소요인으로는 다공도( $\epsilon$ ), 공경크기 이외에도, 하이드록실기의 도입으로 인한 팽윤도가 포함될 수 있다. 즉 도입된 하이드록실기는 수용액상에서 물을 수축함으로써 막의

**Fig. 6.** Pure water permeability of a pristine PVDF and EB-irradiated PVDF membrane.

팽윤을 동반하게 된다. 이는 막의 팽윤을 초래하여 공경사이지의 축소가 되는 결과를 나타내고 Flux 감소의 원인을 제공하게 된다. Table 4는 각각의 원인에 따른 Flux손실을 수치화하여 표시한 것이다. 여기서 Flux의 기저는 Pristine PVDF막으로 하여 계산한 값이다. 다공도에 따른 Flux의 감소는 'Flux는 다공도에 일차적으로 비례한다'는 막투과이론에 기초하여 Table 3의 data를 이용하여 산출하였다. 여기서 공경사이지와 팽윤도에 따른 Flux의 감소는 각각을 분리하여 영향력을 조사할 수 없었고 함께 계산되었다. 다공도에 따른 Flux의 감소폭은 수팽윤을 포함하는 공경사이지 폭에 비하여 다소 적은 폭으로 감소하였으며, 모든 경향은 지수함수적 증가를 나타내었다. 이는 다공도에 따른 영향력보다는 팽윤을 포함하는 공경사이지의 감소에 따른 영향력이 보다 큼을 보여주고 있다. 현재의 결과는 친수화도가 높아질수록 공경의 사이즈 및 다공도의 축소로 인한 Flux의 감소를 나타내고 있으나 이는 다른 제막 조건(예 : 반응조의 온도, 기공형성제의 종류 및 함량, 고분자의 농도 등)의 제어를 통하여 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 소수성 표면의 막을 친수화시키는 방법으로 기존의 방법(브렌딩, 화학적처리 및 post-irradiation에 의한 광조사법)의 단점을 극복하기 위해 주공분자에 전자빔을 전조사하는 방법을 제안하였다. 제조된

분리막은 기존의 친수화 방법을 통하여 얻어진 다공 분리막에 비하여 보다 균일한 형태의 친수화가 가능함을 시사하였으며, 제조공정의 단순화를 꾀할 수 있다는 장점을 나타내었다. 이를 수행하기 위해 사용된 PVDF 전구체는 EB의 조사를 통하여 하이드록실기가 친수성기로 도입되었음을 FTIR 스펙트럼으로부터 확인할 수 있었고, EDS 및 DSC결과로부터 하이드록실기의 도입경로가 주쇄의 탈수소화 반응경로에 의해 이루어진 것으로 추론 할 수 있었다. 접촉각 측정에 있어서 pristine PVDF로 제조된 막의 접촉각은 약 62°, 125 K Gray-PVDF로 제조된 막의 접촉각은 13°로 EB의 조사에 의해 성공적으로 친수화 되었음을 확인하였다. 또한 수은 압입측정 및 SEM 관찰을 통하여, Pristine PVDF 다공막의 경우는 다공도가 82%로 porous한 막이 형성되었고 125 K Gray PVDF 다공막의 경우는 다공도가 63%로, EB의 선량이 증가됨에 따라 PVDF 다공막은 치밀 구조를 형성하고 있음을 확인하였다. 순수투과도 실험에서 pristine PVDF 다공막의 경우는 892 LMH, 125 K Gray-PVDF 다공막의 경우는 355 LMH으로 EB선량이 증가된 다공성 PVDF 제조막일수록 플락스가 감소하고 있음을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. H. Sua, Y. Liu, Y. M. S, J. Y. Lai, D. M. Wang, B. Liu, M. D. Guiver, and W. T. Tsai, "Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **296**, 21 (2007).
2. Y. Yin, O. Yamada, S. Hayashi, K. Tanaka, H. Kita, and K. I. Okamoto, "Chemically modified proton-conducting membranes based on sulfonated polyimides: Improved water stability and fuel-cell performance", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3751 (2006).
3. A. Lhassani and J. Bentama, "Modeling of mass transfer sintered clay membranes for application to treat water", *Desalination*, **179**, 335 (2005).
4. M. Çakmakcea, N. Kayaalp, and I. Koyuncu, "Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes", *Desalination*, **222**, 176 (2008).
5. P. Côté, S. Sivernsa, and S. Montib, "Comparison of Membrane-based Solutions for Water Reclamation and Desalination", *Desalination*, **182**, 251 (2005).
6. G. Zhang, S. Ji, X. Gaoa, and Z. Liu, "Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **309**, 28 (2008).
7. P. Le-Clech, V. Chen, and T. A. G. Fane, "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment", *J. Membr. Sci.*, **284**, 17 (2006).
8. Z. Wang, Z. Wu, X. Yin, and L. Tian, "Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization", *J. Membr. Sci.*, **325**, 238 (2008).
9. H. C. Lee and J. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic mf and activated carbon adsorption: effect of water-back-flushing time and period", *Membrane Journal*, **19(1)**, 7 (2009).
10. M. Zhanga, Q. T. Nguyen, and Z. Pinga, "Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) microporous membrane", *J. Membr. Sci.*, **327**, 78 (2009).
11. N. A. Ochoa, M. Masuelli, and J. Marchese, "Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes", *J. Membr. Sci.*, **226**, 203 (2003).
11. B. Deng, M. Yu, X. Yang, B. Zhang, and L. Li, "Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly(vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization", *J. Membr. Sci.*, **350**, 252 (2010).
12. F. Liu, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, "Improving the hydrophilicity of PVDF porous membrane by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers", *Applied Surface Sci.*, **253**, 2096 (2006).
13. W. Z. Lang, Z. L. Xu, H. Yanga, and W. Tong, "Preparation and characterization of PVDF-PFSA blend hollow fiber UF membrane", *J. Membr. Sci.*,



- 288, 123 (2007).
14. N. W. Kim, "Preparation and Characteristics of Fouling Resistant Nanofiltration Membranes", *Membrane Journal*, **17(1)**, 44 (2007).
  15. N. A. Hashim, F. Liu, and K. Li, "A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer", *J. Membr. Sci.*, **345**, 139 (2009).
  16. E. S. Kim, Y. J. Kim, Q. Yub, and B. Deng, "Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF)", *J. Membr. Sci.*, **344**, 71 (2009).
  17. H. J. Choi, K. S. Yang, K. B. Heo, B. S. Kim, and M. Kim, "Adsorption characteristics of ammonia by the cation-exchange membrane", *Membrane Journal*, **17(1)**, 54 (2007).
  18. C. Lee, K. Y. Kim, and B. H. Ryu, "Structural changes of PVDF with  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation", *Hankuk Anzeonhakhezi*, **3**, 26 (2004).
  19. Robert, T. Morrison, Robert and T Neilson Boyd, *Organic chemistry 6<sup>th</sup> ed. in Japanese*, Tokyokagaku Press, Tokyo (1994).
  20. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer handbook 5<sup>th</sup> ed. welly-intersci. Pub.*, John wiley & Sons, Inc. New York. **VI**, 193-277 (1999).
  21. M. D. Duca, C. L. Plosceanu, and T. Pop, "Surface modifications of PVDF under rf Ar plasma", *Polym. Degradation and Stability*, **61**, 65 (1998).
  22. S. Han, W. K. Choi, K. H. Yoon, and K. Koh, "Surface reaction on polyvinylidene fluoride (PVDF) irradiated by low energy ion beam in reactive gas environment", *J. Appl. Polymer Sci.*, **72**, 41 (1997).
  23. T. H. Young and L. W. Chen, "Por formation mechanism of membranes from phase inversion process", *Desalination*, **103**, 233 (1995).
  24. J. S. Park, 비대칭 polyetherimide막의 구조형성에 있어 gamma-butyrolactone 첨가에 관한 연구, Master thesis, Korea University (1999).