

합산소불소화법을 통한 다공성 폴리에틸렌막의 파울링현상 감소연구

강수연·임지원·정성일[†]

한남대학교 화학공학과
(2014년 9월 11일 접수, 2014년 11월 29일 수정, 2014년 12월 8일 채택)

Studies on the Fouling Reduction through Oxyfluorination of Porous Polyethylene Membranes

Su Yeon Kang, Ji Won Rhim, and Seong Ihl Cheong[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
(Received September 11, 2014, Revised November 29, 2014, Accepted December 8, 2014)

요약: 소수성의 폴리에틸렌 다공성막 표면에 오염물질이 흡착됨으로써 발생하는 파울링 현상으로 인한 투과도 감소 문제를 해결하고자 합산소불소화법을 이용하여 막 표면을 친수화 하였다. 합산소불소화 처리 후 접촉각은 93°에서 50°까지 감소하였고, 수투과량은 60% 이상 증가하였다. 또한, 모델오염물질 Albumin (form bovine serum, BSA), Humic acid sodium salt (HA), Alginic acid sodium salt (SA) 100 ppm의 수용액을 이용하여 투과도 평가 실험을 수행한 결과 막이 친수화 됨에 따라 오염물질이 흡착되는 정도가 감소하여 투과도가 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 SA에 대해서는 파울링 개선효과가 크게 나타나 처리하지 않은 PE막에 비해 투과도가 두 배 이상 향상된 값을 나타내었다.

Abstract: To overcome the flux reduction due to the fouling by adsorption of foulants onto the porous hydrophobic polyethylene membrane surface, the oxyfluorination was introduced to hydrophilize the hydrophobic membranes. After the hydrophilization through oxyfluorination, the contact angle decreased from 93° to 50° while the water flux increased to 60%. It was considered that for the model foulants dissolved in water, such as albumin (form bovine serum, BSA), humic acid sodium salt (HA), and alginic acid sodium salt (SA), the flux was enhanced since the adsorbed foulants decreased by the oxyfluorination. Particularly, it was obtained that the water flux was over twice more than the untreated polyethylene membrane in case of SA foulant.

Keywords: Fouling, polyethylene, Albumin, Humic acid, Alginic acid, Contact angle

1. 서 론

다공성 분리막은 기계적 성질 및 열적 안정성이 우수하여 지속적으로 발달하고 있으며 기존의 응용범위를 넘어 현재는 수처리, 연료전지, 해수담수화 등 정수 및 에너지 변환기술로 확대되고 있다[1-5]. 수처리의 경우 음용수에 적용하기 위한 탁질 및 미생물 제거의 탁월한 성능을 발휘하여 부유물질 및 영양염류의 효율적인 제거를 통해 하/폐수의 정화 및 질적 향상에 기여하고 있다[6-7].

수처리용 분리막은 대부분의 고분자 소재로 제조가

능하나 주로 Polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE)을 중심으로 한 불소계 고분자와 polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf)과 같은 sulfone계 고분자 및 polyethylene (PE), polypropylene (PP) 등의 올레핀계 고분자가 사용되고 있다. 그중 PE은 기계적, 열적 안정성 및 내화학성이 다른 고분자에 비해 우수하며, 가공이 용이하다는 장점을 가지고 있어 수처리용 분리막의 소재로 각광받고 있다[1-3,8]. 그러나 PE막은 소수성을 띄기 때문에 수투과도의 저하, 심각한 막 오염 및 막의 수명 단축을 초래한다. 따라서 이와 같은 막 오염 현상을 개선시키기 위해 PE막의 여러 장점을 유지하면서 표면만 친수성을 띄도록 개질시키는 등 막

[†]Corresponding author(e-mail: suho@hnu.kr)

성능을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다 [4-5,9-10]. 막 표면을 친수화시키는 방법에는 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 친수화의 경우 내구성이 떨어지므로 화학적 친수화가 유리하며 이 중에서도 막 표면에 친수성기를 도입하는 방법이 가장 유망하다[11-12]. 막 표면에 친수성기를 도입하는 방법에는 막 전체에 친수성을 도입하는 방법, 알코올, 글리세린 및 계면활성제로 처리하는 방법 등 여러 가지가 있는데 분리막 표면에 친수성기를 도입하는 방법 중 하나로 표면불소화법이 있다.[13-15] 이는 반응장치가 비교적 간단하고, 막의 얇은 표면층만을 변화시키기 때문에 매우 효과적이며, 일반적으로 불소와 산소기체를 혼합하여 $-C=O$, $-C(=O)-F$, $-COOH$ 등의 극성기를 막 표면에 형성시켜 표면을 개질하는 함산소불소화 방법을 이용한다[16-20].

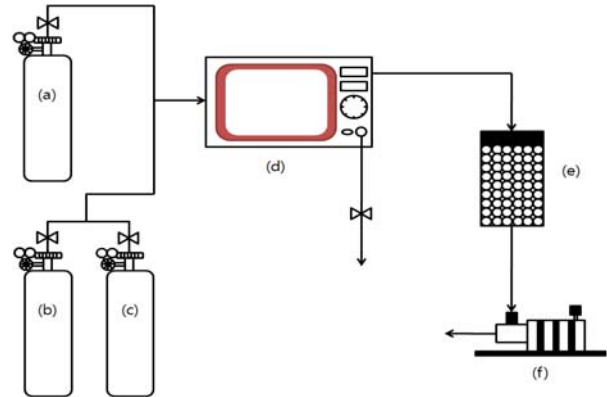
Park[21] 등은 소수성의 LDPE 표면을 불소/산소 혼합기체로 처리하였는데, 반응 후 막 표면의 자유에너지가 증가하면서 접촉각이 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다. Lim[22] 등은 polyacrylonitrile (PAN)을 친수화하기 위해 함산소불소화 방법을 이용하여 표면처리를 수행하였으며, 처리된 막의 투과도는 처리하지 않은 PAN막의 투과도 보다 20% 정도 향상된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 소수성의 PE막 표면에 파울링 현상이 발생되었을 때, 이로 인한 투과도 감소 문제를 해결하기 위하여 함산소불소화 방법을 이용하여 표면처리 하였으며, 접촉각 측정을 통해 막의 친수화 정도를 확인하였다. 또한, 모델오염물질로 Albumin (form bovine serum, BSA), Humic acid sodium salt (HA), Alginic acid sodium salt (SA)를 이용하여 100 ppm의 수용액을 제조하였으며, 이를 이용한 투과특성평가를 통해 파울링 개선효과를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

다공성의 PE 분리막은 일본 Tonen사의 평막으로 평균 기공 크기는 약 $0.2 \mu\text{m}$ 이고, 평균 공극률은 70%이다. 모델 오염물질로는 Bovine serum albumin (BSA, Aldrich Co.), Humic acid sodium salt (HA, Aldrich Co.), Alginic acid sodium salt (SA, Aldrich Co.)를 사용하였고, 초순수는 Younglin Instrument사의 AquaMAXTM로 제조한 물을 사용하였다. 함산소불소화에 사용된 불



(a) F₂ gas cylinder (b) N₂ gas cylinder
(c) Air gas cylinder (d) vacuum oven
(e) F₂ absorber(Al₂O₃) (f) vacuum pump

Fig. 1. Schematic diagram of the oxyfluorination apparatus.

소가스는 주식회사 리가스의 F₂/N₂ 2000 ppm 혼합가스를 사용하였다.

2.2. 함산소불소화(Oxyfluorination)

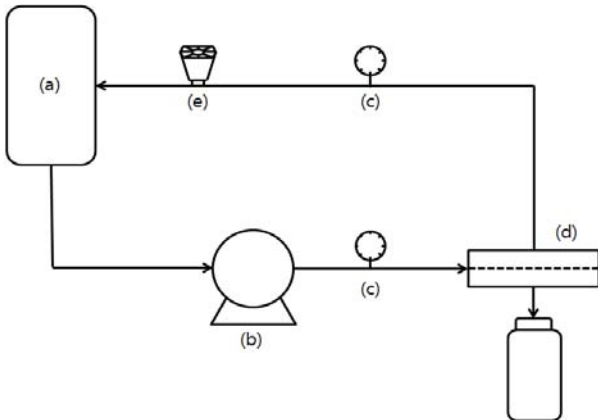
본 실험에 사용된 함산소불소화 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 불소화 장치는 반응기, 진공펌프 및 기체 실린더로 구성되어 있다. PE막 표면을 개질하기 위해 2,000 ppm의 농도가 함유된 불소기체를 사용하였고, 산소기체는 Air기체를 이용하였다. PE막의 반응시간은 10, 30분으로 하였고, 부분압력 조절을 통해 불소와 공기의 총 압력 760 mmHg 중 불소대비 공기의 함량을 100~600 mmHg로 변화시켜 각 반응기체들의 함량에 변화를 주었다. 반응온도는 25°C에서 수행하였으며, 반응 후 남아있는 불소기체는 Al₂O₃을 이용하여 제거하였다.

2.3. SEM-EDS

분리막 표면에 생성된 막오염 층을 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscope, S-3000N, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 막오염이 발생한 분리막을 하루 동안 건조 시킨 후 이를 백금으로 전처리하여 분석하였다. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, Hitachi, Japan)는 원소분석 장비중 하나로, PE막 표면에 함산소불소화반응의 여부를 알아보기 위하여 수행하였다.

2.4. FT-IR

함산소불소화반응으로 PE막에 화학적 구조 변화를 확



(a) feed tank (b) pressure pump
(c) pressure gauge (d) membrane cell
(e) back pressure regulator

Fig. 2. Schematic diagram of the water permeability apparatus.

인하기 위하여 FT-IR Spectrometer (Bruker ALPHA-T) 을 이용하였다.

2.5. 접촉각(Contact angle) 측정

소재 표면 또는 벌크의 화학적 성질이 변화되면 표면은 물에 대해 젖는 정도가 달라지기 때문에 이와 같은 표면특성을 확인하기 위하여 접촉각 측정을 수행하였다. 장치는 Goniometer (CA-X, Kyowa, Kaimenkagaku Co., Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μm의 초순수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였다. 막이 친수화가 되었을 때 시간이 지나게 되면 초순수가 막에 스며들기 때문에 30초 이내에 측정을 끝내야 한다. 측정은 10회 이상 반복하여 표준편차 ±8% 이내의 값들을 취하여 평균값을 계산하였다.

2.6. 투과성능 평가

Fig. 2는 투과특성평가에 사용된 장치 모식도로 공급수 저장조, 순환펌프, 압력계, 유출압력 조절계, 멤브레인 셀로 구성되어 있다. PE막의 유효단면적은 19.6 cm²이며, 투과도(L/m²·hr, LMH)는 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다. 공급수는 BSA, HA, SA 100 ppm 수용액을 제조하여 사용하였으며, 조작압력은 2 atm으로 고정하였다.

Table 1. EDS Analysis of Treated and Oxyfluorinated PE Membranes

Position	EDS Spectrum	Element	Atomic %
untreated PE		C	100
		total	100
oxyfluorinated PE		C	33.04
		F	0.87
		O	66.08
		total	100

$$Flux(LMH) = \frac{permeate(L)}{membrane\ area(M^2) \times time(H)} \quad (1)$$

3. 결과 및 토의

3.1. SEM-EDS

Table 1은 PE막 표면에 합산소불소화가 진행되었는지를 확인하기 위한 EDS분석결과이다. EDS 분석 결과를 보면 PE막 표면에 미량이지만 F기가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 사용된 PE막의 합산소불소화반응 전과 후의 표면에 흡착여부를 SEM을 통해 확인하고자 Fig. 3에 나타내었다. PE막에 오염물질투과실험전의 사진으로 합산소불소화 반응전과 후의 기공변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. PE막 표면에 BSA, HA, SA가 축적되어 순수 막과 명확하게 구별되었고 기공이 막힌 것을 확인할 수 있었으며 이로 인해 파울링 현상이 발생되었음을 확인할 수 있었고 합산소불소화 반응한 막의 표면이 반응하지 않은 막의 표면보다 기공이 덜 막힌 것을 확인할 수 있었다.

3.2. FT-IR

합산소불소화반응에 따른 PE막의 FT-IR분석 결과를 Fig 4에 나타내었다. PE막에 합산소불소화반응에 의한 새로운 -COOH 및 -CF 기가 각각 1750 cm⁻¹와 1200 cm⁻¹에 나타남을 확인할 수 있었으며, 100 mmHg, 200

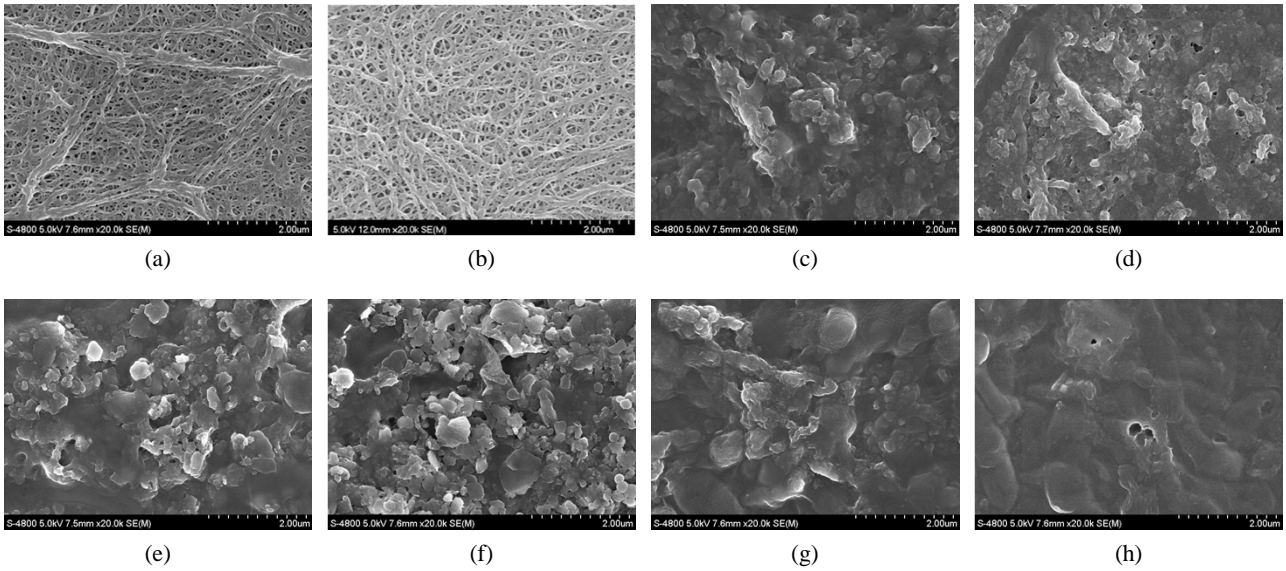


Fig. 3. SEM images of PE membrane surfaces after the fouling experiments for the each foulants of virgin PE and oxyfluorinated PE membranes. (a) untreated PE; (b) oxyfluorination of PE membrane; (c) untreated PE (BSA = 100 ppm); (d) oxyfluorination PE (BSA = 100 ppm); (e) untreated PE (HA = 100 ppm); (f) oxyfluorination PE (HA = 100 ppm); (g) untreated PE (SA = 100 ppm), (h) oxyfluorination PE (SA = 100 ppm).

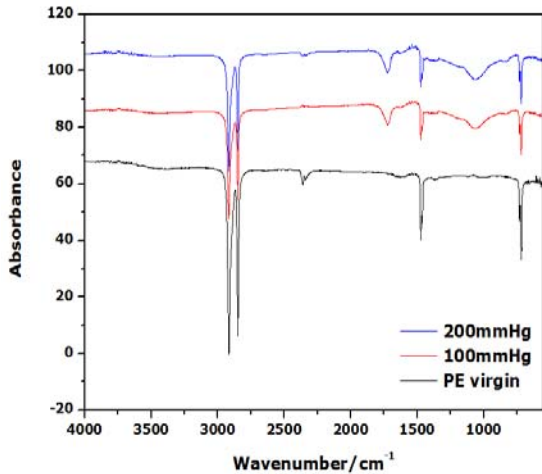


Fig. 4. FT-IR spectroscopy of untreated and oxyfluorinated PE membranes.

mmHg의 공기의 양에 따른 -COOH기와 -CF기의 차이는 거의 없는 것을 볼 수 있었다.

3.3. 접촉각 측정

불소와 공기의 총 압력 760 mmHg 중 불소대비 공기의 함량을 100~600 mmHg로 변화시키고, 반응시간을 10, 30분으로 하여 제조한 불소화된 PE막의 접촉각 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 나타나 있듯이

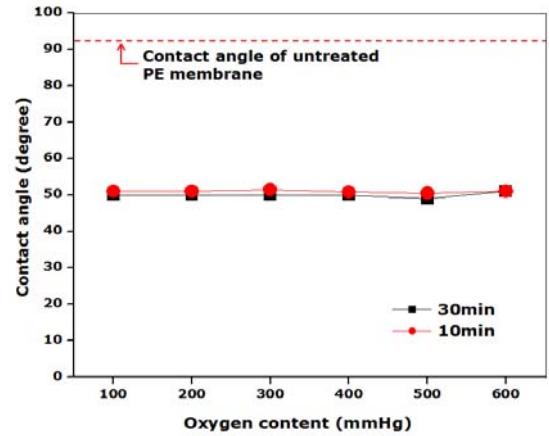


Fig. 5. Contact angles of untreated and oxyfluorinated PE membranes according to the oxygen contents in the oxyfluorinated process.

표면불소화 된 PE막의 접촉각은 약 50°정도로 산소함량과 반응시간 변화에 따라 크게 차이가 나지 않았지만 처리하지 않은 PE막의 접촉각인 93°에 비해 상당히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 합산소불소화법을 통해 PE막 표면에 COF (acid fluoride group), C=O, COOH와 같은 산소 극성 작용기를 유도하였기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

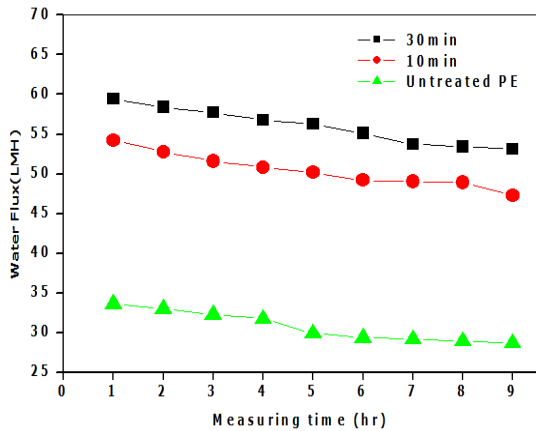


Fig. 6. Pure water flux of untreated and oxyfluorinated PE membranes.

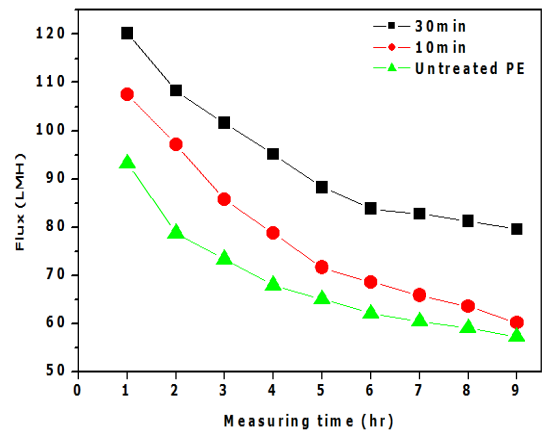


Fig. 8. Flux of untreated and oxyfluorinated PE membranes (Feed = HA 100 ppm solution).

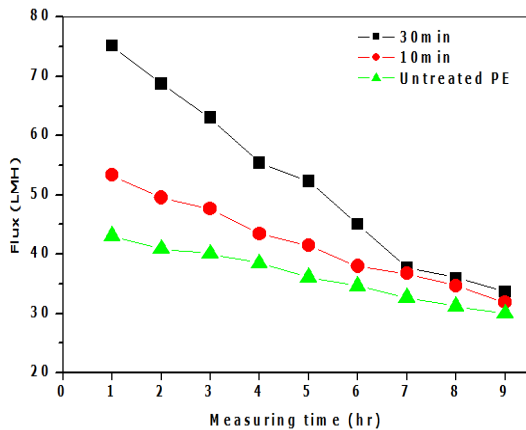


Fig. 7. Flux of untreated and oxyfluorinated PE membranes (Feed = BSA 100 ppm solution).

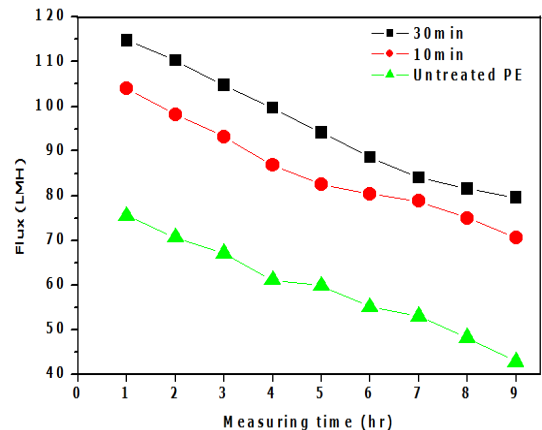


Fig. 9. Flux of untreated and oxyfluorinated PE membranes (Feed = SA 100 ppm solution).

3.4. 투과성능 평가

접촉각 측정결과에서 보았듯이 공기의 함량변화에도 접촉각의 변화가 거의 없기 때문에 투과성능평가에서는 300 mmHg로 합산소불소화 처리를 한 PE막을 사용하여 실험을 진행하였다. Fig. 6는 합산소불소화 처리 전과 후의 PE막의 순수투과테스트를 수행한 결과이다. 압력은 2 atm로 고정하였고, 시간마다 5분씩 투과도를 측정하여 9시간 동안 실험을 수행하였다. 불소화된 PE막의 경우 표면 처리하지 않은 PE막의 투과도보다 60% 이상 향상된 값을 얻을 수 있었다. 시간이 지남에 따라 막의 compact현상으로 인해 투과도가 감소하였으며, 반응시간이 증가함에 따라 막 표면의 친수성 작용기가 증가하여 투과도가 향상된 것을 확인할 수 있었다.

모델오염물질인 BSA, HA, SA 수용액을 제조하여

투과성능테스트를 수행한 결과를 Figs. 7~9에 나타내었다. Fig. 7은 공급액으로 BSA 100 ppm 수용액을 이용하여 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 오염물질로 인한 파울링 현상으로 측정시간이 증가함에 따라 투과도가 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한, 초기에는 처리하지 않은 PE막에 비해 불소화된 PE막의 투과도가 상당히 높게 나타나 파울링 개선효과가 나타났지만 9시간 실험 후 크게 차이가 나지 않아 BSA에 대한 효과는 미미한 것으로 판단되었다.

HA 100 ppm을 공급액으로 하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 앞서 설명한 결과와 마찬가지로 모델오염물질로 인한 파울링 현상으로 인해 시간에 따라 투과도가 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 HA 수용액에 대해서는 BSA와 달리 9시

간이 흐른 뒤에도 반응시키지 않은 PE막에 비해 투과도가 높게 나타나는 것으로 보아 파울링 개선 효과가 나타난 것으로 판단할 수 있었으며, 10분 동안 반응시킨 막에 비해 30분 반응시켰을 때 효과가 더 크게 나타난 것으로 보아 불소화 반응시간이 막의 친수화 정도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. Fig. 9는 SA 100 ppm 수용액으로 실험을 수행한 결과를 나타난 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 파울링 현상에 의해 투과도가 낮아지는 경향을 보였고, SA 100 ppm에 대해서는 반응시키지 않은 막에 비해 반응시킨 막의 투과도가 상당히 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한, 반응시간에 따른 결과를 통해 30분 동안 반응시켰을 때 PE막의 파울링 개선 효과가 크게 나타난 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 소수성의 PE막 표면에 친수화 방법 중 하나인 합산소불소화법을 이용하여 표면처리 하였으며, 막 표면에 고분자가 흡착함으로써 발생되는 파울링 현상으로 인한 투과도 감소 문제를 해결하고자 하였다. 접촉각 측정을 통해 막의 친수화 정도를 확인하였고, 모델오염물질 Albumin (form bovine serum, BSA), Humic acid sodium salt (HA), Alginic acid sodium salt (SA) 100ppm의 수용액을 이용하여 투과특성평가 실험을 수행하였다.

EDS 측정결과 표면 합산소불소화된 PE막에 O와 F가 형성이 된 것을 확인할 수 있었으며 SEM 사진에서 오염물질의 흡착정도를 확인한 결과 불소화하지 않은 막이 불소화한 막보다 오염물질이 더 많이 흡착한 것을 확인할 수 있었다.

FT-IR 측정결과 PE막에 새로운 -COOH기와 -CF기가 각각 1750 cm^{-1} 와 1200 cm^{-1} 에서 나타내었다.

접촉각 측정 결과 표면불소화 된 PE막의 접촉각은 막 표면에 형성된 COF (acid fluoride group), C=O, COOH와 같은 산소 극성 작용기로 인해 50°정도의 값을 나타내어 처리하지 않은 PE막의 접촉각인 93°에 비해 상당히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 투과특성평가 실험을 수행한 결과 오염물질인 BSA, HA, SA 수용액에 대해 불소화된 PE막의 투과도가 향상된 경향을 보였으며 특히, SA 100 ppm 수용액에 대한 파울링 개선효과가 크게 나타나 9시간 실험을 수행한 후 30분

동안 반응시킨 PE막의 투과도는 83 LMH로 처리하지 않은 막에 비해 두 배 이상의 값을 나타내었다.

Reference

1. Y. H. Su, Y.-L. Liu, Y.-M. Sun, J. Lai, D.-M. Wang, Y. Gao, B. Liu, and M. Guiver, "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, and H. Kita, "Chemically modified proton-conducting membranes based on sulfonated polyimides: Improved water stability and fuel-cell performance", *J. Polym. Sci. 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. Cakmakcea and N. Kayaalp, "Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes", *Desalination*, **222**, 176 (2008).
5. P. Cote and S. Sivernsa, "Comparison of Membrane-based solutions for Water Reclamation and Desalination", *Desalination*, **182**, 251 (2005).
6. Y.-J. Choi and S.-W. Lee, "Hydrophilic Modification of Porous Polyvinylidene Fluoride Membrane by Pre-irradiating Electron Beam", *Membrane Journal*, **21**, 118 (2011).
7. B. S. Oh, H. Y. Jang, and J. Cho, "Effect of ozone on microfiltration as a pretreatment of seawater reverse osmosis", *Desalination*, **238**, 90 (2009).
8. J. Liu, P. L. Li, and Y. D. Li, "Preparation of PET threads reinforced PVDF hollow fiber membrane", *Desalination*, **249**, 453 (2009).
9. 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).
10. 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).
11. S. M. Lee and Y. J. Byun, “Surface Hydrophilization of PVDF Membrane by Thermal Polymerization Lamination Process”, *Membrane Journal*, **23**, 320 (2005).
 12. S. M. Yun and S. W. Woo, “Effects of Oxyfluorination on Surface Graft Polymerization of Low density Polyethylene Film and Its Surface Characteristics”, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 343 (2010).
 13. Y. G. Kim and N. W. Kim, “A Study on Chlorine Resistance Improvement of Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification”, *Membrane Journal*, **15**, 320 (2005).
 14. T. Cheng, H. Lin, and M. Chuang, “Surface fluorination of polyethylene terephthalate films with RF plasma”, *Mater. Lett.*, **58**, 650 (2004).
 15. E. M. Vrijenhoek, S. Hong, and M. Elimelech, “Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 115 (2001).
 16. J. Lei and X. Liao, “Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge”, *Eur. Polym. J.*, **37**, 771 (2001).
 17. M. Elimelech, X. Zhu, A. E. Childress, and S. Hong, “Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes”, *J. Membr. Sci.*, **127**, 101 (1997).
 18. Q. Li, Z. Xu, and I. Pinnau, “Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in waste water secondary effluent; role of membrane surface properties and initial permeate flux”, *J. Membr. Sci.*, **290**, 173 (2007).
 19. C. Jarusutthirak and G. Amy, “Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM)”, *Water Res.*, **41**, 2787 (2007).
 20. R. P. Schneider, L. M. Ferreira, P. Binder, and J. R. Ramos, “Analysis of foulant layer in all elements of an RO train”, *J. Membr. Sci.*, **261**, 152 (2005).
 21. S. J. Park and S. Y. Song, “Effect of surface oxyfluorination on the dyeability of polyethylene film”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 190 (2005).
 22. J. W. Lim, J. M. Lee, S. M. Yun, B.-J. Park, and Y.-S. Lee, “Hydrophilic modification of polyacrylonitrile membranes by oxyfluorination”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 876 (2009).