

다양한 표면개질을 이용한 폴리에테르설폰 막의 친수성 향상

박소정[#] · 황준석[#] · 최원길^{*} · 이형근^{*†} · 허강무[†]

충남대학교 고분자공학과, *한국에너지기술연구원
(2013년 10월 20일 접수, 2013년 12월 1일 수정, 2013년 12월 10일 채택)

Enhanced Hydrophilicity of Polyethersulfone Membrane by Various Surface Modification Methods

So Jung Park[#], Jun Seok Hwang[#], Won-Kil Choi^{*}, Hyung Keun Lee^{*†}, and Kang Moo Huh[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received October 20, 2013; Revised December 1, 2013; Accepted December 10, 2013)

초록: 본 연구에서는 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES)을 연소배가스에 포함된 수증기를 분리 및 회수하기 위한 고분자 분리막 소재로 사용하기 위해 다양한 물리·화학적 표면개질 방법을 사용하여 PES 평막 표면의 친수성을 향상시키고자 하였다. 균일한 PES 평막을 제조한 후 친수성 향상을 위한 개질 방법으로 산처리, 블렌딩 및 플라즈마 처리를 통해 표면개질을 하였고, 표면 특성을 비교하였다. PES 평막 표면의 특성 변화는 ATR-FTIR, XPS, SEM 및 접촉각 측정을 통해 관찰하였다. 황산을 이용한 산처리 방법과 양친매성 고분자를 이용한 블렌딩 방법에 의해 개질된 PES 평막에서는 접촉각의 변화가 크지 않았다. Ar 플라즈마 처리를 한 경우, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 PES 표면의 친수성이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 본 결과를 통해 다양한 표면개질 방법 중 플라즈마 방법을 적용하여 PES 표면을 처리하는 것이 PES 막 표면의 친수성 향상에 가장 효과적임을 확인하였다.

Abstract: Polyethersulfone (PES) membranes were modified by various physico-chemical modification methods to enhance the surface hydrophilicity for application as a separation membrane to separate and collect water vapor from the flue gas. Homogeneous PES flat-sheet membranes were prepared and modified by acid treatment, blending and plasma treatment for hydrophilic surface modification. The surface characteristics of the modified PES membranes were evaluated by ATR-FTIR, XPS, SEM and contact angle measurements. No significant change in hydrophilicity was observed for the PES membranes modified by acid treatment with sulfuric acid or blending with various compositions of poloxamer as an amphiphilic PEO-PPO-PEO tri-block copolymer. On the other hand, Ar plasma treatment led to a significant increase in the hydrophilicity of the surface, depending on the plasma treatment time. As a result, the PES membrane could be the most efficiently surface-treated by applying the plasma treatment for enhancing their surface hydrophilicity.

Keywords: surface modification, hydrophilicity, polyethersulfone membrane, plasma treatment.

서 론

현재 전 세계적으로 지구온난화가 현실로 나타남에 따라 홍수, 가뭄, 생태계의 변화, 계절의 변화 등에 어려움을 겪고 있으며, 특히 인류의 생활에 절대적으로 필요한 물은 환경 연구 및 사업의 가장 중요한 핵심 키워드로 부각되고 있다. 담수는 지구상 물의 2.5% 정도이며 그 중 이용 가능한 표층수 및 지하수는 전체 담수의 30% 정도로 산업화와 환경 오염의

확산으로 인해 용수의 공급은 심각한 위기를 맞을 것으로 예상되고 있다.¹ 이러한 물 부족 상황을 해결하기 위한 방안으로 대체 수자원의 개발이나 다목적 댐 건설 등은 자연환경의 변화를 초래하기 때문에 이러한 환경파괴를 최소화하면서 대체수자원을 확보하기 위해서는 물을 재활용할 수 있는 기술 개발이 요구된다.² 다양한 분야에서 수자원 재활용 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있는 가운데, 특히 에너지 산업 분야에서 대량 방출되는 연소배가스에 포함된 수분을 효율적으로 회수하는 막분리 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

막분리 기술은 혼합물에서 분자의 크기에 따라 물질을 분리하는 기법으로 공정이 비교적 간단하여 산업에서 요구되는

[#]These authors equally contributed to this work.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khuh@cnu.ac.kr

분리공정에 광범위하게 이용되고 있다.³ 또한 용매의 사용이 적어 경제적이며 상 변화를 위한 추가적인 에너지가 필요하지 않기 때문에 에너지 소비가 적고, 환경 친화적 공정이라는 장점을 가지고 있다.³⁻⁵ 이와 같은 이유로 화력발전소에서 배출되는 연소배가스에 포함된 수분을 선택적으로 회수하기 위해 막 분리 기술을 적용하여 추가적인 가열공정 없이 효율적이면서 선택적인 수분의 회수 및 재활용이 가능하다.⁶ 그러나 각종 산업분야에 막분리 공정이 광범위하게 활용되기 위해서는 막분리 대상물질의 형태 및 크기에 의존하는 것에는 한계가 있기 때문에 최근에는 막의 물리·화학적 특성을 변화시켜 분리능을 향상시키는 기능성 분리막을 개발하는 것이 중요하다.^{7,8}

표면개질은 고분자 분리막의 물리·화학적 특성을 변화시키는 일반적인 방법 중 하나로서 표면 특성을 변화시켜 새로운 기능을 부여하거나 분리막의 성능을 향상시키기 위한 방법으로 사용되어 왔다. 일반적인 표면개질 방법으로는 연마, 프라이머 처리, 화학적 처리, 블렌딩, 플라즈마 처리 등이 있으며 이 중 연마는 연마제를 이용하여 표면의 이물질을 제거하고 표면의 거칠기를 조절할 수 있으며, 프라이머 처리는 접착제 및 피착제 모두에 친화력을 가지는 개질제를 양면에 도포하는 방법이다.⁹ 화학적 처리는 산, 알칼리 및 산화제 등으로 표면의 이물질을 제거하는 동시에 표면을 화학적으로 변화시켜 표면의 물리·화학적 특성을 개질시키는 방법으로 장비 투자비가 저렴하다는 장점이 있다.¹⁰⁻¹⁴ 블렌딩은 두 가지 혹은 그 이상의 서로 다른 고분자 물질을 물리적으로 혼합하는 것으로 블렌딩 조합 비율에 따라 다양한 특성을 구현할 수 있다.^{15,16} 마지막으로 플라즈마 처리는 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경 오염이 적고, 고분자의 기본 물성을 보호하면서 표면에 국한하여 물리·화학적 반응을 통해 고분자 표면의 친수성 향상 및 불순물 제거 등의 효과를 얻을 수 있을 뿐 아니라 전체 표면을 균일하게 개질할 수 있는 특징을 가진다.¹⁷⁻²³ 특히 상압 플라즈마에 의한 표면처리 방법은 진공장치를 수반하지 않아 비교적 저렴하고, 연속적인 공정이 가능하기 때문에 수월하게 고분자 표면개질에 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 대기압 상태에서 높은 전압을 이용한 방전을 통해 생성되는 기체 반응종은 고분자 재료의 표면층과의 반응이나 에너지의 전달을 통해서 구성원소 결합의 끊음을 통해 친수성을 높이는 것으로 보고되어 있다.^{24,25}

본 실험에서 사용된 고분자 분리막 소재는 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES)으로 호박색의 투명한 비결정성 수지이다. PES는 온도에 의한 물성 저하가 적고 가공성이 우수하며 유리전이온도가 225 °C로 내열성이 뛰어나고 내크립성도 양호하여 LCD용 투명 기판, 자동차분야의 사출성형품, 항공기용 구조재, 내열 도료 그리고 고분자 분리막, 특히 중공사막의 소재로 널리 사용되고 있다.^{26,27} 그러나 이러한 장점에도 불구하고 PES의 낮은 친수성으로 인하여 분리막 소재로서의

사용이 제한적이기 때문에 물리·화학적 표면개질 방법을 통해 친수성을 향상시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.²⁸

본 실험에서는 PES를 수분 회수용 분리막 소재로 응용하기 위해 표면의 친수성을 효과적으로 증가시키기 위한 다양한 표면개질 방법을 적용하였다. PES를 평막 형태로 제조한 후, 황산을 이용한 산처리, 폴록사머를 이용한 블렌딩, Ar 기체를 이용한 플라즈마 처리 방법 등을 적용해 표면개질된 PES 평막들의 표면 특성을 비교 평가하였다. 제조된 PES 평막의 표면개질 효과를 확인하기 위해 표면반사적외선분광기(ATR-FTIR), 접촉각(contact angle), 광전자분광기(XPS)를 이용하여 표면의 물리·화학적 특성 변화를 분석하였다. 또한 표면개질한 PES 평막 표면의 형태학적 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

실 험

시약 및 시료. 본 연구에 사용된 PES, 폴록사머는 BASF 사(독일), *n*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)는 Tokyo Chemical사(일본), 산처리용 시약인 황산(96%)은 (주)삼전화학(한국)에서 구입하였다. 실험에 사용한 물은 3차 증류수를 사용하였다.

PES 평막 제조. PES를 NMP에 녹인 고분자 용액(10 wt%) 10 mL를 유리판 위에 도포한 후, 100~130 °C에서 5시간 동안 건조하였다. 건조된 평막을 증류수에 12시간 동안 침지하여 평막 내부의 잔류 용매를 제거한 후, 상온의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 평막을 1×1 cm의 크기로 잘라 최종 평막 시료를 제조하고 밀봉하여 보관하였다.

산처리를 이용해 표면개질. 20, 30, 50% 농도로 제조한 황산용액에 1×1 cm로 자른 PES 평막 시료를 각각 침지한 후 2, 4, 6시간 동안 교반하면서 산처리를 하였다. 산처리 공정을 거친 후, 평막을 꺼내 증류수로 3회 세척하고 상온의 진공오븐에 넣어 24시간 동안 건조하였다.

PES 블렌딩. NMP를 용매로 사용하고 PES와 폴록사머 407 또는 폴록사머 188의 중량 조성비율을 각각 90:10, 80:20, 70:30(wt/wt%)로 하여 평막으로 제조하고 상온의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 평막을 1×1 cm의 크기로 잘라 최종 평막 시료를 제조하고 밀봉하여 보관하였다.

플라즈마를 이용한 표면개질. Ar 플라즈마를 60 W로 고정하고, PES 평막 시료를 각각 1, 2, 3분 동안 표면처리를 진행하였다. 플라즈마 처리에 사용한 대기압 플라즈마 장치는 13.56 MHz의 radio frequency(RF) 전원으로 0~300 W의 비교적 낮은 전력을 사용해 플라즈마를 형성하는 저온 평판형 장치로 (주)창조엔지니어링(한국)에서 개발한 것이다. 플라즈마 처리 후 증류수로 세척과정을 거친 시료는 상온의 진공오븐에 넣어 24시간 동안 건조하였다.

접촉각 측정. 접촉각 측정 기기(drop shape geometry, DSA100, 독일)를 이용하여 산처리, 블렌딩, 플라즈마 처리에 의해 개질된 PES 평막 시료들의 접촉각 변화를 관찰하였다. 플라즈마 처리된 시료는 3차 증류수로 세척과정을 거친 샘플과 거치지 않은 샘플 모두를 24시간 이상 진공건조한 후 접촉각 측정에 사용하였다. 각 시료의 접촉각은 각각 30회 반복 측정 후 평균값을 나타내었다.

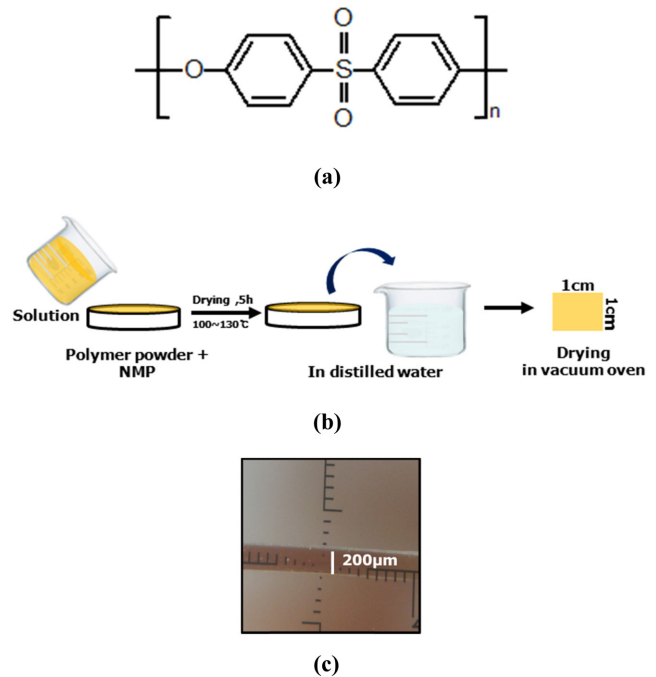
표면 반사 적외선 분광기(ATR-FTIR). 산처리, 블렌딩, 플라즈마 처리로 표면개질된 시료의 표면 성분 및 관능기 분석을 위해 표면 반사 적외선 분광기(attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ALPHA-P, 독일)를 사용하였다. 파장 범위는 630~4000 cm⁻¹이다.

X선 광전자 분광기(XPS). 표면개질 전·후 PES 평막 표면에 대한 분석은 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, Thermo, MultiLab 2000)를 이용하여 각 처리조건에 따른 PES 평막 표면의 화학 결합 및 구조 변화를 분석하였다. Al K α X-ray를 사용하여 energy step size 0.1 eV의 조건으로 측정하였다.

형태학적 분석(SEM). 다양한 방법으로 표면개질된 PES 평막 시료 표면의 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, S-4800, HITACHI, 일본)을 이용하였다. 표면 처리 전·후 PES 평막 시료는 각각의 시료를 탄소테이프에 고정시킨 후 30초간 40 mA로 백금 코팅하고 3.0 kV에서 주사전자현미경 배율을 변경하며 표면을 관찰하였다.

결과 및 토론

PES 평막 제조. PES는 옅은 노란색을 띠고 비결정성 분자구조를 지니며 유리전이온도가 225 °C로 우수한 열적 특성을 가지며, 특히 중공사막의 제조에 사용되는 대표적인 분리막 소재로 알려져 있다(Scheme 1(a)). 본 실험에서는 PES의 표면개질 방법에 따른 표면 특성을 용이하게 평가하기 위해 PES를 평막 형태로 제조하였다. 균일한 평막 시료 제조를 위해 5, 10, 20 wt%의 다양한 농도의 고분자 용액으로부터 평막을 제조해 비교하였다. 용액의 농도가 높을 경우, 고분자 용액의 점도가 크게 증가하여 PES를 녹이는 시간이 증가하고 유리관에 일정 두께로 도포하기 곤란하였다. 고분자 용액의 농도가 낮은 경우, 점도가 낮아 일정 두께로 도포된 후 건조 과정 중 고분자 용액과 유리관 사이의 표면 장력에 기인하여 수축이 일어나 PES 평막의 형태와 두께를 조절하기 곤란하였다. Scheme 1(b)에 균일한 PES 평막 제조 공정을 간략하게 나타내었다. NMP의 끓는점이 202 °C로 높기 때문에 유리관에 도포된 PES 용액을 효과적으로 건조시키기 위해 100 °C 이상 가온 하에 5시간의 건조과정을 적용하였다. 최종적인 PES 평막의 제조 조건은 10 wt%의 고분자 용액을



Scheme 1. Manufacturing process of PES membranes: (a) chemical structure of polyethersulfone; (b) preparation of PES flat-sheet samples; (c) picture of a PES flat-sheet sample with thickness of 200 μ m.

100~130 °C에서 건조한 후 잔류 용매를 제거를 위해 증류수에 12시간 동안 침지하고 이를 상온의 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 제조하였다. 제조된 PES 평막은 옅은 노란색을 띠고 직경이 약 8 cm인 원형으로 제조되었고, 이를 1×1 cm로 잘라 표면개질을 위한 PES 평막 시료로 사용하였다. PES 평막의 두께는 200~300 μ m 범위를 가지며 비교적 균일한 표면과 투명성을 갖는 것을 확인할 수 있었다(Scheme 1(c)).

표면개질에 따른 접촉각 측정 결과. 다양한 표면개질 방법으로 처리한 PES 평막의 표면 친수성 변화 정도를 측정하기 위해 접촉각을 측정하였다. Table 1과 Figure 1(a)는 산처리 시약인 황산의 농도(20, 30, 50%)에 따른 PES 평막의 접촉각의 변화를 나타낸 결과이다. 일반적으로 황산용액은 상온에서 표면처리 효과가 뛰어나다고 알려져 있으며, 이와 같은 이유로 여러 가지 산처리 용매 중 가장 광범위하게 사용되어져 왔다.^{9,11} 그러나 PES 평막을 황산으로 표면개질하였을 때, 접촉각의 변화가 0~6° 정도로 산처리에 의한 PES 평막의 표면개질 효과가 크지 못함을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 분리막 소재로 선정한 PES가 가지는 내산성에 기인하여 산처리 효과가 낮은 것으로 사료된다. Table 2와 Figure 1(b)는 PES와 폴록사머의 블렌딩 조성비율에 달리하여 제조한 PES 평막의 접촉각 변화를 나타낸 결과이다. PES에 친수성을 부여하기 위해 대표적인 양친매성 고분자로 알려진 PEO-PPO-PEO 블록공중합체인 폴록사머 407과 폴록사머 188을 사용하였다. PES와 폴록사머의 다양한 조성비율로부터 제조된

Table 1. Surface Modification of PES Membranes Using Acid Treatment

Samples	H ₂ SO ₄ Conc. (%)	Treatment time (h)	Contact angle (°)
SMA-1-1	20	2	72.4±5.1
SMA-1-2		4	75.6±4.5
SMA-1-3		6	74.2±3.8
SMA-2-1	30	2	71.1±4.5
SMA-2-2		4	71.9±4.0
SMA-2-3		6	71.4±4.8
SMA-3-1	50	2	69.5±4.6
SMA-3-2		4	71.8±3.3
SMA-3-3		6	74.9±4.9

*Contact angle of untreated PES membrane: 75.6±3.0.

Table 2. Surface Modification of PES Membranes Using Blending

Samples	Poloxamer	PES/Poloxamer (w/w%)	Contact angle (°)
SMB-1-1	P407	90:10	68.1±3.1
SMB-1-2		80:20	69.8±4.3
SMB-1-3		70:30	69.1±4.0
SMB-2-1	P188	90:10	75.4±3.5
SMB-2-2		80:20	74.1±5.0
SMB-2-3		70:30	69.9±5.2

*Contact angle of untreated PES membrane: 75.6±3.0.

PES 평막의 경우에도 폴록사머의 조성이 증가함에도 불구하고 접촉각의 변화는 0~7° 내외로 친수성 향상 효과가 크지 않음을 확인할 수 있었다. 한편, Table 3과 Figure 1(c)의 접촉각 변화를 나타낸 결과에서 보여지듯이, 플라즈마 처리 후 PES 평막의 접촉각은 처리 시간에 따라 크게 의존하여 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히 플라즈마 처리 후 세척과정을 거치지 않은 PES 평막은 세척과정을 거친 PES 평막과 비교

Table 3. Surface Modification of PES Membranes Using Plasma Treatment

Samples	Cleaning	Treatment time (min)	Contact angle (°)
SMP-1-1	Before cleaning	1	38.0±3.5
SMP-1-2		2	15.1±0.6
SMP-1-3		3	16.2±1.3
SMP-2-1	After cleaning	1	61.1±2.0
SMP-2-2		2	52.7±1.8
SMP-2-3		3	61.1±2.9

*Contact angle of untreated PES membrane: 75.6±3.0.

*Flow rate of Ar gas: 5 L/min, RF Power: 60 W.

할 때, 플라즈마 처리 후 PES 평막의 접촉각은 처리 전 75.6±3°에서 처리시간에 따라 1분의 경우 38±3.5°, 2분의 경우 15.1±0.6°, 3분의 경우 16.2±1.3°로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 Ar 플라즈마 처리로 인해 PES 평막의 고분자 사슬 분해의 결과로 표면에 다량의 친수성 저분자 유기물질이 생성된 것에 기인한 것으로 사료된다.^{19,20} 세척 후에는 표면에 존재하는 저분자 유기물질이 제거되므로^{23,29-31} 세척 전 시료에 비해 상대적으로 접촉각의 변화가 크지 않았지만 플라즈마 처리 전의 시료에 비해 접촉각이 15~23°까지 감소한 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 플라즈마 처리는 표면 친수성 향상 효과에 있어 산처리나 블렌딩 방법보다 상대적으로 우수한 결과를 보였다.

ATR-FTIR을 이용한 표면 특성 분석. 표면개질에 의한 PES 평막 표면에 생성된 친수성 관능기의 변화를 관찰하기 위해 표면 반사 적외선 분광 분석을 실시하였다. Figure 2(a)는 황산 용액의 농도와 처리 시간에 따른 표면 관능기의 변화를 나타낸 결과로, PES 표면에 기존 스펙트럼에서는 관찰되지 않았던 -OH(3400 cm⁻¹) 피크를 관찰할 수 있었고, -C=C(1650 cm⁻¹) 피크의 세기는 다소 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 접촉각 측정결과와 종합적으로 고려하였을 때 산 분해로 인한 친수성 관능기가 생성되었지만 PES 고분자가 가

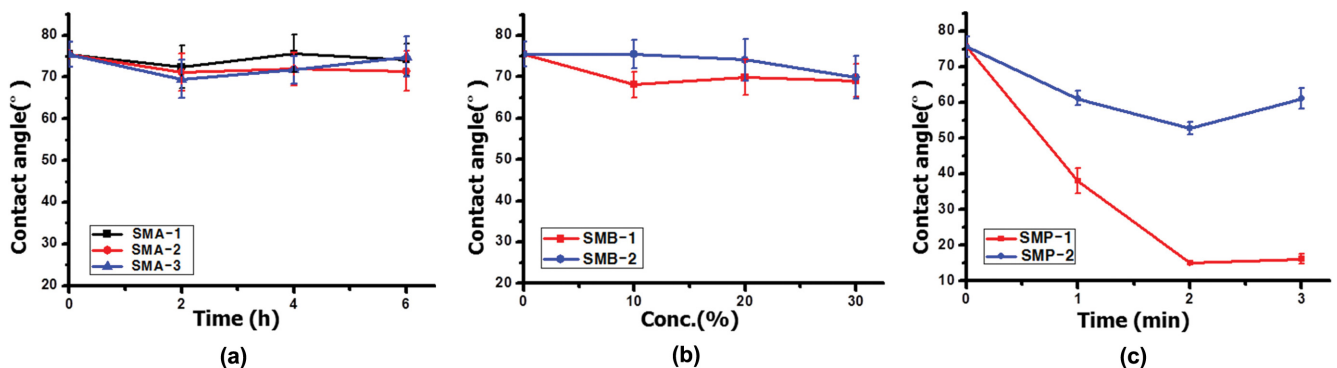


Figure 1. Change of water contact angle of PES membranes with (a) acid treatment; (b) blending; (c) plasma treatment.

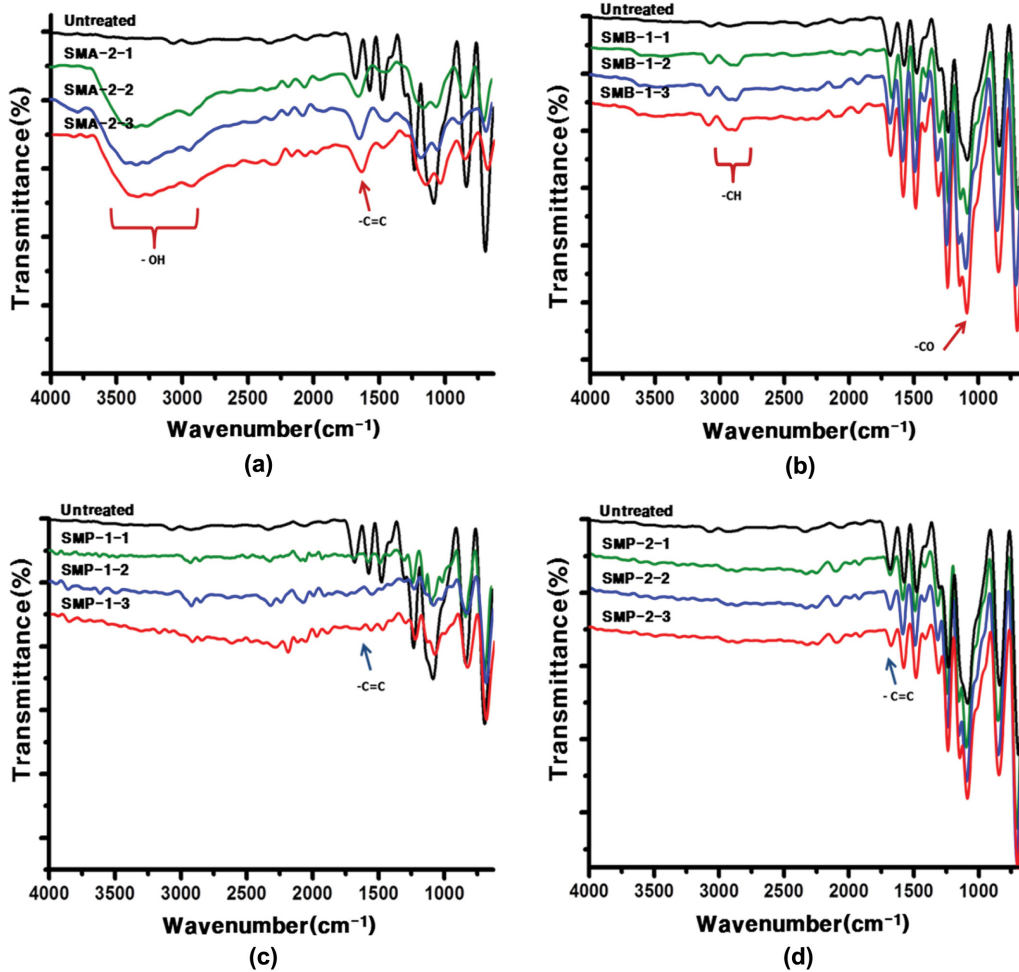


Figure 2. ATR-FTIR spectra of PES membranes after (a) acid treatment; (b) blending; (c) plasma treatment; (d) plasma treatment with a washing process.

지는 내산성에 기인하여 PES 평막 표면의 친수성을 향상시키는 효과는 크지 않다. Figure 2(b)는 폴록사머와 PES를 다양한 조성비율로 블렌딩한 결과로 -CO(1050 ~1150 cm⁻¹)와 단일결합 -CH(2900 cm⁻¹) 피크가 폴록사머 농도의 증가에 따라 세기가 다소 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2(c)는 플라즈마 처리 시간을 달리하여 실험을 진행한 후 세척과정을 거치지 않은 시료의 결과이다. 표면 처리를 하지 않은 시료에 비해 -C=C(1650 cm⁻¹) 피크의 세기가 크게 감소하고 고분자인 PES 주요 특성 피크들이 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 이의 결과로 플라즈마 처리로 인해 생성되는 라디칼과 이온이 고분자 평막의 표면과 직접 접촉함으로써 표면에 존재하는 고분자 분자의 분해반응이 일어나면서 저분자량 유기 물질들이 표면에 생성됨을 확인할 수 있었다. 하지만, 플라즈마 처리를 한 후 증류수로 세척과정을 거친 PES 평막 표면의 분석 결과인 Figure 2(d)에서 보여지듯 세척에 의해서 표면에 존재했던 저분자량 유기 물질들이 제거되어 고분자인

PES의 주요 특성 피크들이 다시 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, -C=C(1650 cm⁻¹) 피크 세기가 플라즈마 처리 전에 비해 상당히 감소하였고 접촉각 측정 결과에서 높은 친수성을 보인 것으로 보아, 플라즈마 처리에 의해 PES의 방향족 구조가 상당부분 분해되어 친수성 관능기로 전환되었음을 예측할 수 있다.

XPS 분석을 통한 표면 특성 분석. 표면개질된 PES 평막 표면의 원소 조성 및 화학적 결합 상태의 특성 변화를 XPS를 사용하여 분석한 결과를 Table 4와 Table 5에 나타내었다. Table 4의 결과를 살펴보면 산처리 전·후의 PES 평막 표면의 탄소 및 산소 원소 조성에 큰 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(a)와 (b)의 결과에서 대조군으로 사용된 PES 평막에서는 탄화수소(-C-H, 284 eV) 피크와 하이드록시기(-C-OH, 286 eV) 피크가 관찰되었으며, 산처리를 했을 경우 PES 평막 표면에 카르복실기(-COOH, 289 eV)와 같은 친수성을 가지는 새로운 관능기가 도입됨을 XPS 분석을 통

Table 4. Atomic Percent Concentration and Atomic Ratio of Acid Treated PES Membranes

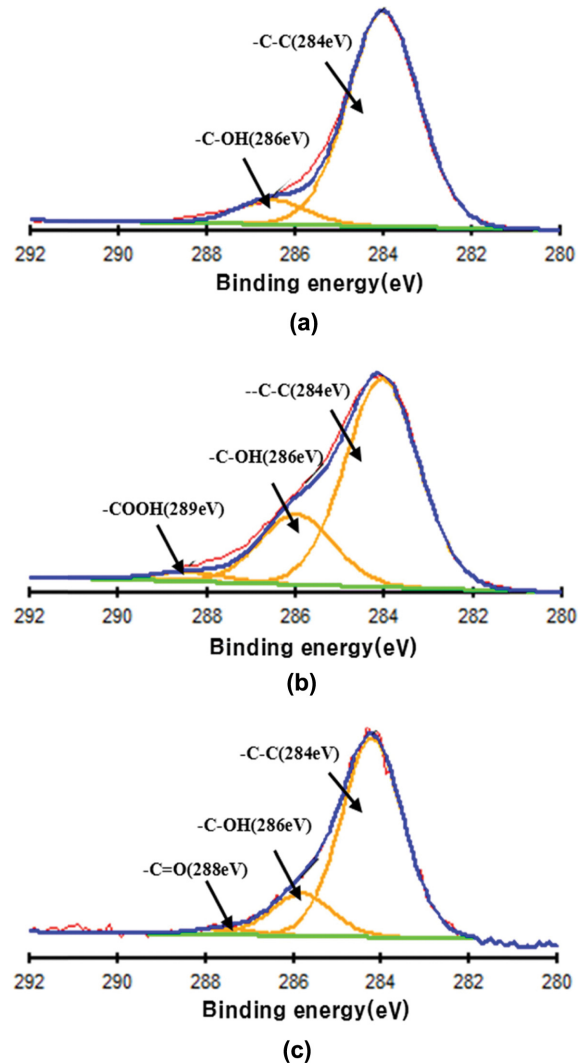
Samples	Time (h)	Peak	Atomic percent (%)	O/C
Untreated PES	0	C1s	82.35	0.214
		O1s	17.65	
SMA-2-1	2	C1s	79.09	0.264
		O1s	20.91	
SMA-2-2	4	C1s	77.76	0.286
		O1s	22.24	
SMA-2-3	6	C1s	78.14	0.276
		O1s	21.56	

Table 5. Atomic Percent Concentration and Atomic Ratio of Plasma Treated PES Membranes with a Washing Process

Samples	Time (min)	Peak	Atomic percent (%)	O/C
Untreated PES	0	C1s	82.35	0.214
		O1s	17.65	
SMP-2-1	1	C1s	68.42	0.462
		O1s	31.58	
SMP-2-2	2	C1s	69.92	0.431
		O1s	30.08	
SMP-2-3	3	C1s	69.89	0.431
		O1s	30.11	

해 확인할 수 있었다. 하지만, 산 처리에 의해 새롭게 도입된 친수성 관능기의 상대적인 면적비는 약 3~5% 정도로 크지 않았다. 이는 XPS 분석 및 ATR-FTIR 분석을 통해 PES 평막 표면에 친수성 관능기가 도입된 것은 확인할 수 있었지만 산처리 전·후 접촉각 변화의 차이가 최대 6°로 PES 평막 표면의 친수성을 향상시키는 데는 크게 기여하지 못하였음을 알 수 있었다. Table 5의 결과에서는 플라즈마 처리를 적용한 후 세척과정을 거친 PES 평막 표면의 O/C의 비율이 0.214에서 처리 시간에 따라 각각 0.462, 0.431, 0.431로 약 2배 이상 증가하였고, Figure 3(c)의 결과에서 카르보닐기(-C=O, 288 eV)와 같은 새로운 친수성 관능기가 PES 표면에 도입된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PES 표면의 ATR-FTIR 분석을 통해서만 -C=C 피크의 세기가 감소하는 것만을 확인할 수 있었고, 새로운 친수성기의 도입은 확인할 수 없었는데 XPS 분석 결과 표면에 극성을 띠는 카르보닐기의 생성으로 인한 친수성기의 도입이 확인되었다. 이러한 현상의 원인은 XPS가 ATR-FTIR보다 표면의 특성 변화를 관찰하는데 감도가 높아 나타난 것으로 판단된다.^{14,20}

이러한 결과는 Ar 플라즈마 처리에 의해 공기 중에 존재하

**Figure 3.** Decomposition of the C1s peak of PES membranes modified by (a) untreated; (b) acid treatment; (c) plasma treatment with a washing process.

는 산소가 화학적으로 활성화된 PES 평막 표면과 결합하여 새로운 친수성 관능기가 생성됨으로써 나타난 결과로 판단된다.^{18,24}

이와 같은 결과로부터 산처리나 블렌딩에 의한 표면개질 방법보다는 플라즈마 처리를 사용하는 것이 PES 표면에 친수성 관능기를 도입하는 가장 적합한 방법으로 판단된다.

표면개질된 PES 필름 표면의 형태학적 변화. Figure 4는 표면개질 방법에 따른 PES 평막 표면의 형태학적 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Figure 4(a)는 황산용액의 농도와 처리시간을 변화시켜 처리하였을 경우, PES 평막 표면의 형태학적 변화를 관찰한 결과로 평막 제조 과정에서 생성된 스크래치 이외에는 새롭게 에칭된 흔적이나 균열은 발견할 수 없었다. Figure 4(b)는 PES와 양친매성 고분자인

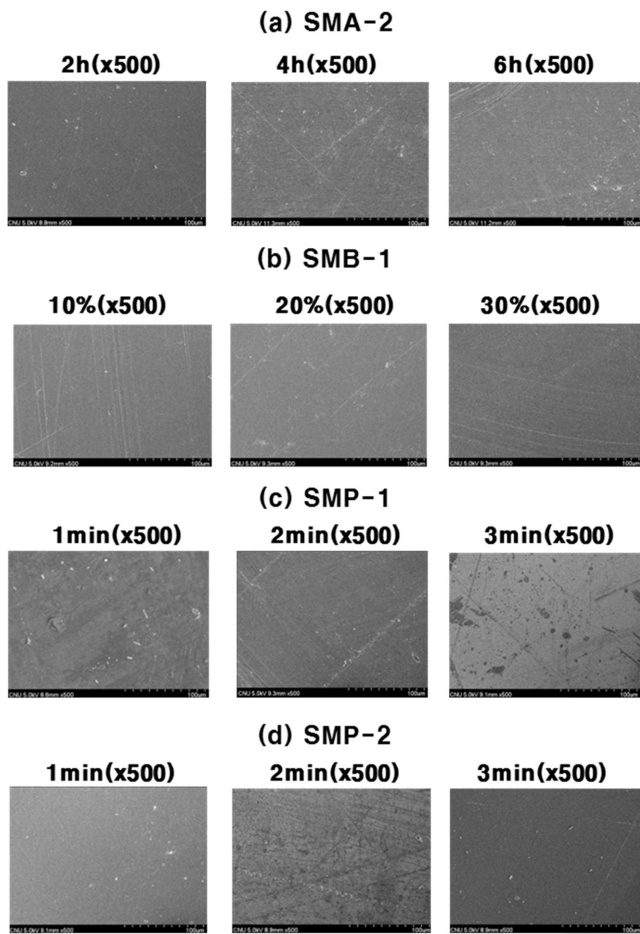


Figure 4. SEM images of PES membranes modified by (a) acid treatment; (b) blending; (c) plasma treatment; (d) plasma treatment with a washing process.

폴록사머 407을 3가지 조성비율로 블렌딩한 평막 표면을 관찰한 결과이다. 단순히 두 가지 고분자를 물리적으로 혼합하여 블렌딩한 PES 평막 표면은 폴록사머 조성비율의 증가에 상관없이 특이적인 형태학적 변화는 관찰할 수 없었다. Figure 4(c)는 플라즈마 처리한 후 세척과정을 거치지 않은 PES 평막 표면을 관찰한 결과로 플라즈마 처리에 의해 형성된 분해 물질이 PES 평막 표면에 존재하는 것을 관찰할 수 있었고, 이러한 표면 생성물의 양은 플라즈마 처리 시간이 길어짐에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 4(d)는 플라즈마 처리한 후 세척과정을 거친 PES 평막 표면을 관찰한 결과로 매끈했던 표면이 2분간 플라즈마 처리했을 경우 예칭에 기인하여 PES 표면이 불균일하고 거칠게 되어 표면의 평활성이 감소됨을 관찰할 수 있었다. 하지만, 3분간 플라즈마 처리시 다시 매끈해진 표면을 확인할 수 있었는데, 이는 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 추가적인 예칭으로 인해 PES 평막 표면의 평활성이 다시 증가하여 나타난 결과로 사료된다.

결론

본 연구에서는 분리막 소재로 쓰이는 고분자 소재인 PES를 평막 형태로 제조하고 PES 평막 표면을 산처리, 블렌딩 및 플라즈마 처리를 통해 PES 평막 표면의 친수성을 향상시키고자 하였다. 황산을 이용한 산처리 방법과 폴록사머를 이용한 블렌딩 방법은 접촉각의 변화가 0~7°로 표면개질 효과가 크지 않았다. Ar 플라즈마 방법에 의한 표면개질은 세척과정을 거친 후에도 접촉각이 15~23°로 크게 낮아진 것을 관찰할 수 있었으며, 플라즈마 처리에 의해 PES 평막 표면에 친수성 관능기가 효과적으로 도입되었음을 확인하였다. 다양한 방법으로 표면개질된 PES 평막 표면 특성을 비교 평가한 결과, Ar 플라즈마를 이용한 표면개질 방법이 산처리 및 블렌딩 방법보다 PES 평막 표면의 친수성을 향상시키는데 보다 적합한 방법임을 확인할 수 있었다. 평막 형태의 PES 막 표면 처리에 대한 본 연구결과를 바탕으로 향후 중공사막 형태의 PES에 표면 친수성 향상을 위한 플라즈마 처리를 적용함으로써 수분 흡수 및 회수 효율이 향상된 PES 중공사막을 제조하고자 한다.

감사의 글: 본 연구는 2013년도 한국에너지기술연구원의 주요사업(B3-2452-4)으로 수행한 결과입니다.

참고 문헌

1. I. S. Kim and B. S. Oh, *J. Environ. Sci.*, **30**, 12 (2008).
2. J. J. Hee, S. H. Jang, and Y. I. Choi, *J. Environ. Sci.*, **20**, 767 (2011).
3. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **19**, 4 (2008).
4. K. H. Song, K. H. Kim, S. H. Cho, K. R. Lee, J. H. Lim, and S. S. Bae, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 59 (2004).
5. J. K. Shim, H. S. Na, Y. M. Lee, H. Huh, and Y. C. Nho, *J. Membr. Sci.*, **190**, 215 (2001).
6. H. Sijbesma, K. Nymeyer, R. V. Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, **313**, 263 (2008).
7. D. G. Jyun, Y. I. Park, and K. H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 34 (2000).
8. Y. I. Park and K. H. Lee, *Energy. Con. Mant.*, **36**, 423 (1995).
9. H. Y. Choi, T. S. Lee, J. Lee, and S. G. Lee, *J. Adhe. Inter.*, **12**, 1 (2011).
10. J. H. Kim, H. J. Joo, S. Y. Song, K. Y. Choi, and D. J. Byun, *J. Adhe. Inter.*, **6**, 3 (2005).
11. A. S. Vanconcellos, A. P. Oliveira, and R. Baumhardt-Neto, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1731 (1997).
12. D. S. Bag, V. P. Kumar, and S. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1041 (1999).
13. H. Wang, S. J. Chen, and J. Zhang, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 541 (2009).

14. D. S. Bag, S. N. Ghosh, and S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **34**, 855 (1998).
15. W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, and Z. Jiang, *J. Membr. Sci.*, **318**, 405 (2008).
16. W. Chen, J. Peng, Y. Su, L. Zheng, L. Wang, and Z. Jiang, *Sepa. Purif. Tech.*, **66**, 591 (2009).
17. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer(Korea)*, **32**, 433 (2008).
18. K. C. Nam, S. W. Myung, and H. S. Choi, *J. Adhes. Inter.*, **6**, 3 (2005).
19. J. I. Weon and S. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 461 (2012).
20. C. Q. Tran and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 271 (2011).
21. H. L. Park, J. M. Lim, S. D. Seul, W. N. Lee, and J. B. Moon, *J. KOSOS*, **20**, 1 (2005).
22. H. J. Park, S. H. Noh, S. Y. Bae, and S. K. Moon, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 6 (2002).
23. J. W. Kim and H. S. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 154 (2001).
24. H. H. Son and W. G. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 261 (2011).
25. D. S. Won, T. K. Kim, and W. G. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 98 (2010).
26. B. Van der Bruggen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 630 (2009).
27. J. F. Blanco, Q. T. Nguyen, and P. Schaetzl, *J. Membr. Sci.*, **186**, 267 (2001).
28. D. S. Wavhal and E. R. Fisher, *J. Membr. Sci.*, **209**, 255 (2002).
29. J. S. Jung, X. Liu, and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 59 (2009).
30. D. H. Sim, S. D. Seul, and S. T. Oh, *J. Adhes. Inter.*, **8**, 3 (2007).
31. C. C. Park and C. Y. Park, *Elastomer*, **35**, 296 (2000).