

PTFE 막의 표면 개질 방법

장 준 규 · 윤 채 원 · 박 호 범[†]

한양대학교 에너지공학과

(2023년 2월 23일 접수, 2023년 2월 25일 채택)

Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) Membranes

Jun Kyu Jang, Chaewon Youn, and Ho Bum Park[†]

Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received February 23, 2023, Accepted February 25, 2023)

요 약: 본 총설은 소수성 불소수지계 분리막의 표면 개질에 대한 개론으로 다양한 표면 개질 방법 및 그 연구 결과를 중점적으로 서술하였다. PTFE로 대표되는 불소수지계 고분자 분리막은 막 종류, 유수 분리, 기체 분리를 포함한 다양한 막 분리 공정에서 사용되어왔다. PTFE 막은 내화학성, 내열성, 높은 기계적 강도와 같은 뛰어난 물성에도 불구하고 소수성 표면 특성으로 인해 기술 적용의 확장에 제한적이다. 친수성 향상을 위해 습식 화학법, 친수성 고분자 코팅, 플라즈마 처리, 조사, 원자층 증착과 같은 다양한 PTFE 표면 개질 방법을 이용하며 이를 통해 불소수지계 분리막의 응용분야가 확장될 수 있다.

Abstract: In this review, surface modification methods of hydrophobic poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) membrane are introduced and their improved hydrophilicity results are discussed. Fluoropolymer based membranes, represented by PTFE membranes have been used in various membrane separation processes, including membrane distillation, oil separation and gas separation. However, despite excellent physical properties such as chemical resistance, heat resistance and high mechanical strength, the strong hydrophobicity of PTFE membrane surface has become a challenging factor in expanding its membrane separation application. To improve the separation performance of PTFE membranes, wet chemical, hydrophilic coating, plasma, irradiation and atomic layer deposition are applied, modifying the surface property of PTFE membranes while maintaining their inherent properties.

Keywords: PTFE membrane, hydrophilic modification, wet chemical method, hydrophilic polymer coating, plasma surface treatment

1. 서 론

오늘날 인류가 직면한 가장 큰 문제 중 하나는 지구의 물 부족 현상이다. 인류의 모든 활동은 물에 의존하지만 담수 자원은 증가하는 인구와 물 사용량을 수용하기에 충분하지 않다. 지구 전체 물의 약 3%만이 담수이며 이 중 대부분은 빙하와 지하수로 분포한다. 인간이 사용할 수 있는 물은 전체 담수 매장량의 극히 일부인 0.3%에 불과하다. 이는 제한된 담수 자원에 대한 경쟁과 불공정한 분배로 이어지며 전 세계의 식수, 공

업 용수, 농업 용수에 대한 수요 증가와 함께 더 많은 깨끗한 물에 대한 필요성을 의미한다. 2017년 UN이 물 안보에 대한 인식 제고를 위해 마련한 세계 물 개발 보고서의 주제는 “폐수”였다. 담수에 대한 수요가 증가함에 따라 발생하는 폐수의 양과 그로 인한 오염 부하가 지속해서 증가하고 있고 따라서 폐수 관리가 순환 경제의 맥락에서 중요한 요소로 떠오르고 있다. 이에 따라 기존의 여과, 응집 및 생물학적 처리 시스템과 같은 다양한 폐수 처리 기술과 함께 막을 이용한 폐수 처리 기술도 주목받고 있다[1].

[†]Corresponding author(e-mail: badtzhb@hanyang.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-8003-9698>)

막 기술은 전 세계 물 관련 산업에 있어 중요한 기술 중 하나로 지난 수십 년간 발전해왔다. Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), polypropylene (PP), polyethersulfone (PES), poly(vinyl chloride) (PVC) 등을 포함하는 유기 막 및 폴리아미드 박막 복합 막(PATFC)은 정밀 여과(MF), 한외 여과(UF), 나노 여과(NF), 역삼투(RO)로 분류되는 수처리에 광범위하게 사용되어 왔다[2]. 막 기술은 쉬운 대면적화, 낮은 에너지 요구량 및 비용과 같은 이점으로 인해 폐수 처리에 있어 다양한 가능성을 제공하지만, 낮은 투과도 및 선택도, 농도 분극 및 짧은 수명을 유발하는 막 파울링 현상 등의 단점을 갖는다. 또한 폐수의 특성상 강한 산성 혹은 염기성 조건을 띄는 경우가 많아 막의 화학적 안정성은 필수적으로 고려해야 하는 핵심요소 중 하나이다. 이 중 내화학성이 뛰어난 PTFE막은 폐수 처리에 있어 지속 가능성과 폭넓은 가능성을 보여준다.

PTFE는 강한 C-C 결합, C-F 결합 및 탄소 골격으로 인해 우수한 내화학성, 내열성 및 기계적 강도와 높은 소수성 등의 고유한 특성을 나타낸다. PTFE는 1938년 Roy Plunkett에 의해 처음 발견된 반결정성 고분자로 1941년 듀폰사에 의해 특허화 되었으며 테프론으로 명명되어 사용되어 왔다. 1946년 군용 및 산업용으로 처음 상용화 된 후, 1960년 이후 지금까지 화학적 불활성, 전기 절연 및 긴 사용 수명 등이 요구되는 전기, 화학 및 의료산업 등과 같은 응용분야에도 적용되고 있으며 (Fig. 1), 막 공정에서는 막 증류(membrane distillation, MD), 삼투 증류(osmotic distillation, OD), 유-수 분리, 배기가스 처리 등과 같은 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 하지만 강한 소수성과 낮은 표면 에너지와 같은 특성으로 인해 막 오염에 취약하며 젖음성이 떨어져

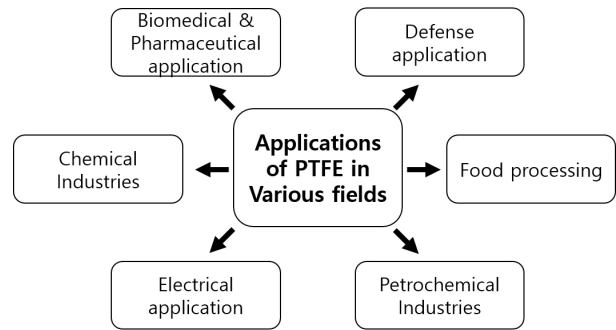


Fig. 1. Application of PTFE in various fields.

수처리 산업 분야에서의 적용에 어려움이 있다. 이에 따라 PTFE의 산업 분야에서의 응용을 확대하고 성능을 향상시키기 위한 다양한 표면 친수화 개질 방법들이 연구되고 있다.

2. PTFE 막의 친수화 방법

다양한 방법들이 PTFE 막을 개질하여 소수성, 양친성 및 오염 방지 특성을 개선하고 막을 기능화하기 위해 사용되어 왔으며, 표면 개질 기법의 선택은 막이 사용되는 응용 분야의 조건에 따라 달라질 수 있다. PTFE 표면 친수화 방법에는 습식 화학 방법(wet chemical method), 친수성 고분자 코팅(hydrophilic polymer coating), 플라즈마 표면 처리(plasma surface treatment), 조사(irradiation), 원자층 증착(atomic-layer deposition (ALD)) 등이 있으며 Table 1과 같이 요약된다. 크게 두 가지 유형의 메커니즘에 중점을 두고 있으며, 첫 번째는 C-F 결합의 파단이 동반되는 PTFE 구조의 화학적 변화이며, 다른 하나는 화학적 구조의 변화 없이 PTFE 표면의 친수성 코팅층에서 기인한 친수성 그룹 형성이다.

Table 1. Comparison of Different Modification Methods of PTFE Membrane

Modification method	Methodology	Disadvantage
Wet-chemical	Introduction of reactivity/functional group through chemical reaction treatment.	Surface darkening, waste liquid pollution, mechanical strength retrogression
Coating	Surface and Inner Crosslinking Coating	Long-term stability, coating material detachment
Plasma treatment	Formation of active functional groups and surface activation	Ageing of the polymer after treatment, breakage of the fibrils
Irradiation	Formation of active functional groups and initiation of polymerization	Surface structure destruction, expensive and intricate equipment
Atomic-layer deposition	Deposition of uniform thin films on substrates	Low growth rates

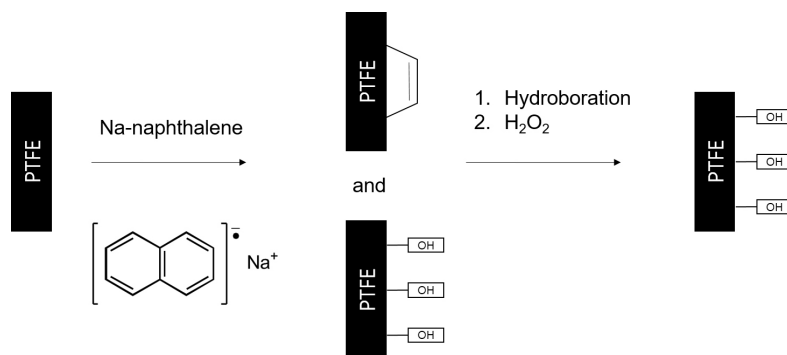


Fig. 2. Reaction scheme of the PTFE modification[5].

2.1. 습식 화학 방법(Wet chemical method)

습식 화학 개질은 액체 상태에서 반응이 일어나는 화학적 개질 방법으로 일반적으로 용액 또는 수화학적 으로 활성화된 물질을 이용하여 처리가 간단하고 비용이 적게 든다는 장점을 가진다. PTFE 막 개질에 사용되는 화학 용액의 대표적인 예로는 강산 및 강산화염, 나트륨-나프탈렌 용액, 도파민(3,4-dihydroxyphenylalanine) 등이 있다[3-8]. PTFE 개질에서 습식 화학적 방법의 메커니즘은 용액과 PTFE 사이의 반응을 기반으로 하며 친수성 화합물의 종류, 용액의 농도 및 pH, 침지 시간 및 건조 조건에 따라 효과가 달라진다. 활성도가 높은 용매는 PTFE 막 표면과 반응하여 C-F 결합을 약화시켜 표적 그룹이 불소 원소의 위치를 대체할 수 있도록 한다. 상기 개질 공정은 PTFE 막의 물리적, 화학적 특성을 변화시킬 수 있으므로, 성능 및 안정성에 어떠한 변화가 있는지를 신중하게 평가하는 것이 중요하다.

강한 산화제인 과망간산칼륨과 질산 용액을 이용해 PTFE 표면 C-F 결합의 절단과 탈불소화를 유도하는 방법이 보다 경제적인 PTFE 친수화 개질 방법으로 보고되었다. Fu는 6 wt%의 과망간산칼륨과 소량의 질산이 함유된 수용액에 PTFE 막을 침지하여 100°C의 온도에서 5시간 동안 처리하여 표면 친수성을 증가시켰다. 표면 원소 분석 결과 F/C 비율의 감소가 나타났으며 초기 물 접촉각 112°에서 처리 후 26~78°로 감소하여 표면 친수성이 증가함을 확인했다[3]. Wang은 6.02 wt%의 과망간산칼륨 및 일정량의 질산이 함유된 수용액에 PTFE 막을 침지하여 60~100°C의 온도에서 3시간 동안 처리하였다. PTFE 막의 초기 물 접촉각 $133 \pm 3^\circ$ 에서 처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 접촉각이 감소하였으며, 100°C에서 3시간 처리 후 $30 \pm 4^\circ$ 로 감소하여 현저한 친수화도의 증가를 보였다. 개질 후 F/C의

비율이 1.65에서 0.10으로 감소함에 따라 C-F 결합의 파손을 확인하였으며, 화학적 처리 후 생성된 카보닐(C=O)과 하이드록실(-OH) 기능기가 막의 친수성 특성에 기여한다고 보고하였다[4].

Gabriel은 나트륨-나프탈렌을 포함하는 부식성 에칭 용액을 이용한 습식 화학 공정을 통해 PTFE 막 표면을 개질 하였다. 강 염기성 나트륨-나프탈렌 용액에 PTFE 막을 담지 하여 PTFE의 고분자 사슬 골격에서 불소를 제거하여 C=C 이중 결합을 형성한 후, BH_3 용액에 3시간 담지 하여 수소화 불소 첨가 반응을 유도하였다(Fig. 2). 이후 10% 수산화나트륨을 포함하는 과산화수소에서 2시간 동안 담지 하여 PTFE 막 표면을 산화시켰다. PTFE 막은 초기 물 접촉각 $113 \pm 5.0^\circ$ 에서 나트륨-나프탈렌 용액 처리 후 $47 \pm 2.7^\circ$ 로 감소하였으며, 수소화 불소 첨가 반응 이후 $29 \pm 7.3^\circ$ 로 친수화도가 더 증가하는 결과를 나타내었다[5].

도파민을 이용한 소수성 고분자 막 표면의 친수성 개질 연구도 보고되고 있다. 홍합 접착 단백질(mussel adhesive protein, MAPs)은 습윤한 환경에서 다양한 기질과 강한 접착력을 형성하는 능력으로 최근 많은 관심을 받고 있으며, 도파민은 카테콜아민 계열의 유기 화합물로 MAPs의 특성을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 도파민은 산소 존재 하, 알칼리성 조건에서 산화제로서 산화 중합을 하며, 도파민의 중합과정에서 도파민 용액 내, 막 표면에 폴리도파민(pDA) 층을 형성한다(Fig. 3). 카르복실(-COOH), 하이드록실(-OH), 아미노(-NH₂) 기능을 포함하는 폴리도파민(pDA) 층은 막 표면과 수소 결합, π - π , 정전기적 상호 작용을 포함하는 강한 공유 및 비공유 상호 작용으로 단단하게 부착되며 우수한 안정성, 내구성과 함께 친수성을 나타낸다[9]. Zhu는 도파민 용액에 PTFE 막을 침지하여 보다 마일드한 조

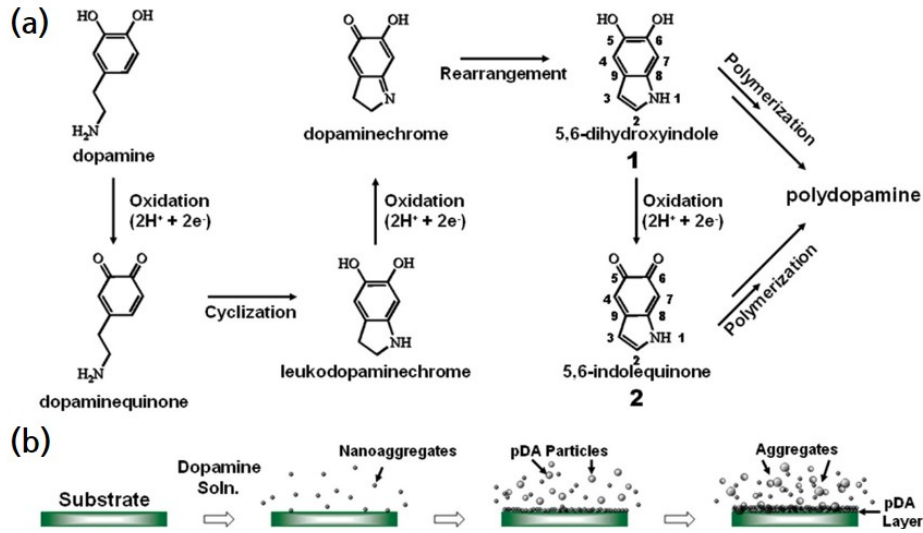


Fig. 3. (a) Structural evolution of dopamine in aqueous solution (b) Possible deposition process of pDA on the PTFE substrate surface[6] (Copyright 2011, American Chemical Society).

건에서 친수화 PTFE를 제조하였다. 도파민 용액은 도파민을 Tris-HCl 또는 인산염($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) 완충 용액에 용해하여 제조하였다. 30°C , 0.2 - 2.0 g/L 농도의 도파민 용액에 침지하여 코팅한 PTFE 막은 초기 물 접촉각 $124.0 \pm 3.4^\circ$ 에서 코팅 후 $80.6 \pm 5.0^\circ$ 로 감소하였으며 30일 동안 세척 후에도 친수화 성능을 유지한다고 보고하였다. 도파민을 이용한 친수화 개질 방법은 강산, 강산화제, 강염기성 용액을 이용한 방법에 비해 친수화도는 떨어지지만 장기 안정성 및 내구성에서 더 좋은 성능을 나타내었다[7,8].

2.2. 친수성 고분자 코팅 방법(Hydrophilic polymer coating)

PTFE 막 표면의 친수성 물질의 코팅은 크게 두가지 주요한 기능을 가진다. 하나는 물과의 수소 결합 상호작용을 통해 막 표면에 소수성 물질이 부착되지 않도록 장벽 역할을 하는 수화 층을 형성하는 것이며, 다른 하나는 처리 용액이 소수성 막 표면에 도달할 수 있게 하는 채널 역할을 하는 것이다[10]. 대표적인 친수성 고분자로는 poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(ethylene glycol) (PEG), polyacrylic acid (PAA) 등이 있다. 친수성 고분자를 수용액 또는 유기용매에 용해시켜 사용하며 고분자의 농도에 따라 친수화도를 조절 할 수 있다. 일반적으로 딥 코팅(dip-coating), 스프레이 코팅(spray-coating), 스핀 코팅(spin-coating) 등의 방법을 사용하여 비

교적 간단하고 다른 방법들에 비해 대면적 적용에 더 적합하지만, PTFE의 낮은 표면 에너지로 인해 친수성 고분자를 PTFE 막 표면과 결합시키는 부분에서는 어려움이 있다. 수용성인 친수성 고분자를 단독으로 코팅하게 되면 코팅 층의 내구성이 떨어지게 되므로, 가교제를 사용하여 고분자 사슬 사이를 공유결합으로 연결시켜 가교를 형성하는 화학적 가교 방법이 주로 사용된다. 가교 시간, 온도, 고분자의 분자량과 농도 등 다양한 변인 조절에 따라 친수화도와 기계적 강도 등의 물성을 조절할 수 있다. 코팅을 이용한 친수화 개질 방법은 PTFE 막 표면의 친수성 및 방오 특성을 크게 향상시킬 수 있지만 일부 코팅 층의 내염기성 및 내산성이 안정적이지 않다는 단점을 가진다. 이에 따라 PVA에 glutaraldehyde (GA)를 가교제로 사용하여 내산성, 내염기성이 뛰어나고 가수분해에 안정한 아세탈 결합을 형성하는 코팅 방법에 대한 연구가 보고 된 바 있다[11]. PVA는 polyvinyl acetate (PVAc)를 가수분해하여 얻어지며, 히드록실기(-OH)에 의해 친수성을 나타내는 수용성 고분자로 대부분의 유기용매에 우수한 저항성을 나타내어 내용매성 코팅에 주로 사용된다. 가교제로 사용되는 GA는 사슬 가지에 2개의 알데히드기(-CHO)를 가지며 산 촉매 하에서 PVA와 친핵성 첨가반응을 유도하여 아세탈 결합을 형성한다(Fig. 4). 산 촉매로는 질산, 염산, 황산 등 강산이 주로 사용되며, 산 첨가에 따른 pH 농도가 가교 반응의 속도 및 가교 양상에 영향

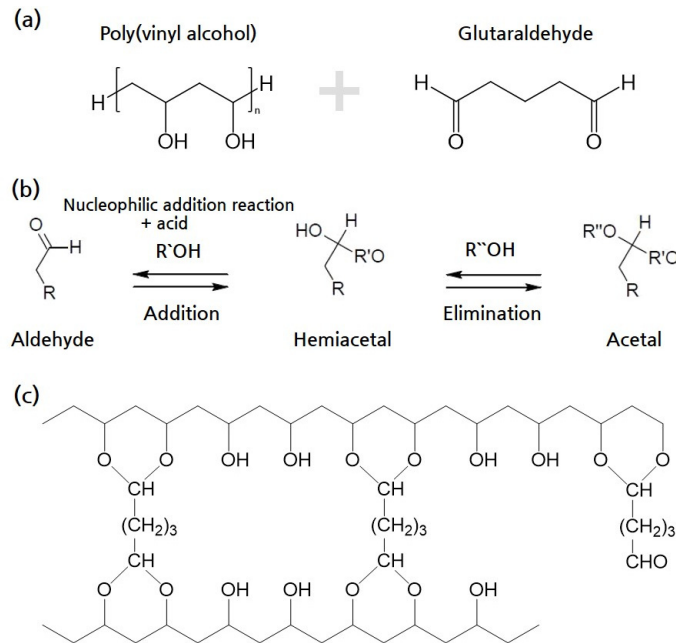


Fig. 4. (a) Structure of PVA and glutaraldehyde, (b) General mechanism for the reaction between aldehydes and alcohols, (c) Reaction mechanism of the crosslinking of PVA with glutaraldehyde[10].

을 미친다[12].

Wang은 PVA 용액에 dimethyl sulfoxide (DMSO)를 첨가하여 용액의 휘발성을 높인 후 60시간 동안 전기방사하여 PTFE막에 코팅한 뒤, GA 용액에 3시간 담지하여 가교 반응을 유도하였다. 표면 친수화 코팅된 PTFE 막은 초기 물 접촉각 134.5° 에서 코팅 후 35.5° 로 감소하였다. 원유를 이용한 방오 성능 테스트에서 친수화 처리가 되지 않은 PTFE 막은 5시간 이후 투과도가 50% 감소하여 막 표면 세정 후에도 투과도가 회복되지 않은 반면, PVA/GA 표면 코팅 처리된 PTFE 막의 경우 20시간 동안 투과도의 저하가 없었으며 막 표면 세정 후 동일한 투과도를 나타내었다[10]. Floros는 PTFE 막을 다양한 농도의 PVA 용액에 24시간 담지 후, GA와 citric acid (CA) 혼합 용액으로 가교시켜 PVA 농도에 따른 친수화도의 차이를 확인하였다. 표면 친수화 코팅된 PTFE 막은 초기 물 접촉각 $128 \pm 2^\circ$ 에서 0.05, 0.1, 0.5, 1 wt%의 PVA 농도에 따라 각각 $115 \pm 3^\circ$, $95 \pm 2^\circ$, $56 \pm 2^\circ$, $< 5^\circ$ 의 감소된 접촉각을 나타내었다. 또한 표면 친수화도 증가의 영향으로 막 증류 투과 성능이 초기 4.5 LMH에서 12.2 LMH까지 증가하였다[13]. Park는 PTFE 막 표면에 열 반응 가역 공유 결합을 이용한 친수성 PEG 층의 접착 및 박리를 통해 재생

가능한 방오 특성을 부여했다. 접착 및 박리 과정을 통해 막 표면에 친수성 PEG층이 반복적으로 재형성되었으며 초기 물 접촉각 $147.5 \pm 2.95^\circ$ 에서 PEG 코팅 후 $62.4 \pm 2.92^\circ$ 로 감소하였다. 막 표면에 방오 활성 층의 가역적 도입을 통해 막 모듈을 분해할 필요 없이 수명을 연장시킬 수 있다는 장점을 가진다고 보고하였다[14].

2.3. 플라즈마 표면 처리 방법(Plasma surface treatment)

플라즈마 처리 기술은 기존의 화학적 처리 방법에 비해 몇 가지 주요한 이점을 나타낸다. 우선 재료의 물리적, 화학적 벌크 특성에 영향을 주지 않고 표면을 개질할 수 있으며, 물질의 형상에 관계없이 재료 표면을 균일하게 개질할 수 있다. 또한 유해한 용매 및 화학 물질의 사용 없이 개질이 가능하기 때문에 생물학적 시스템과 호환되는 표면 개질이 가능하다는 장점을 갖는다[15]. 플라즈마를 이용한 표면 개질 방법은 크게 표면 활성화 방법과 그래프팅 보조 방법으로 나눌 수 있다.

2.3.1. 플라즈마 표면 활성화 방법

플라즈마 표면 활성화는 막 표면에 가스 플라즈마를

유입시켜 친수성 표면을 형성하는 방법이다. 주로 Ar[16], N₂[17, 18], H₂, He, NH₃[19] 등의 가스를 사용한 플라즈마 처리를 통해 PTFE의 막 표면의 C-F 결합의 세기를 감소시켜 친수성을 증가시킨다(Table 2)[20]. Carbonet은 상압에서 Ar과 Ar/O₂ 혼합 기체 조건 하 마이크로파 방전 플라즈마 처리에 따른 PTFE 막의 물 접촉각 변화를 확인하였다. Ar 기체 조건에서 50W 세기로 600초 동안 플라즈마 처리 시 물 접촉각이 110°에서 90°로 소폭 감소하는 것을 확인하였으나, O₂가 추가된 Ar/O₂ 혼합기체 조건에서는 물 접촉각이 오히려 120°로 증가하였다. 이와 같은 결과는 광플라즈마의 영향으로부터 기인하는데, Ar 조건하에서는 100~200 nm 파장 영역을 가지는 광플라즈마에 의해 많은 수의 C-F 결합의 파단이 일어나 PTFE막 표면의 친수성이 증가하는 반면, O₂ 기체의 경우 광플라즈마를 억제하는 역할을 하여 Ar/O₂ 혼합 기체 조건하에서 C-F 결합의 파단도 감소하기 때문이다[16]. Chien은 Ar과 N₂ 기체조건 하, 50~400 W 범위에서 radio-frequency (RF) 플라즈마의 세기에 의한 영향을 확인하였다. Ar 기체의 경우 낮은 출력에서 표면 활성화에 의한 친수성 향상으로 인해 물 접촉각이 40°로 감소하였으나 고출력의 플라즈마 조사 시 PTFE 표면이 심하게 에칭되며 다공성 표면을 형성하여 오히려 소수성이 증가하였다. N₂ 기체에서도 마찬가지로 낮은 출력에서는 CF₃ 및 CF₂ 결합의 약화와 함께 C=N-H 친수성 표면을 형성하여 물 접촉각이 22°로 크게 감소하였으나, 고출력에서는 소수성이 급격하게 증가하였다. 흥미로운 점은 표면 친수화 처리 후 공기 중에 240시간 노출시킨 결과 Ar 기체 조건에서 플라즈마 처리된 PTFE 막의 경우 물 접촉각이 40°에서 75°로 크게 증가하였으나, N₂ 기체 조건에서 플라즈마 처리된 PTFE 막의 경우 거의 동일한 접촉각을 유지하였다. 이는 N₂ 플라즈마 처리 후 PTFE의 표면 활성화 상태가 1주일 이상 지속될 수 있다는 것을 의미하며, 다양한 분야에서의 응용가능성을 제시한다[21]. Xu는 저압에서 H₂O/Ar 혼합 가스 조건하에서 마이크로파 플라즈마 처리를 통하여 PTFE 표면의 친수화도를 향상시켰다. 물 접촉각이 110.0°에서 23.6°로 감소하여 표면의 젖음성이 크게 개선되었으며, 이 때 PTFE 표면의 친수화도 증가는 플라즈마 조사 강도와 노출 시간에 비례하였다. 하지만 플라즈마 노출 시간이 특정 값에 도달 하면, 접촉각의 감소 정도도 미미해졌는데, 이는 플라즈마 처리가 PTFE 막의 특정 깊이 까지만 유효하여 노출 시간이

증가하여도 제한된 깊이 이상에서는 효과적인 표면 특성 변화를 줄 수 없기 때문이다[22]. Jie-Rong은 저온 플라즈마로 처리된 PTFE막의 물에 대한 접촉각과 막의 표면장력 및 극력(polar force)의 관계에 대해 보고하였다. 저온, 저압(10⁻² Pa), 300 W 세기, O₂, CH₄, Ar, NH₃, He, H₂ 기체 조건 하에서 플라즈마 처리를 한 PTFE 막의 극력 세기는 각각 0.3, 7.4, 8.4, 8.4, 8.9, 12.3(10⁻⁵ cm⁻¹)를 나타냈으며, 이와 반비례하여 막의 물 접촉각은 110°, 103°, 102°, 102°, 98°, 88°로 감소하는 것을 확인하였다. 이는 막 표면의 극력이 증가하여 극성 성분이 증가할수록 표면장력이 감소하기 때문이며, 표면장력이 낮을수록 물 접촉각이 감소하기 때문이다[19]. Liu는 RF 플라즈마와 유전체 장벽 방전(dielectric-barrier-discharge (DBD)) 플라즈마의 효과에 대해 보고하였다. 두 가지 유형의 플라즈마 모두 PTFE막의 표면 화학 및 미세 구조의 변화를 통해 습윤성을 향상시키는 방법으로, 고진공 상태에서 고에너지를 조사하여 표면 에칭과 함께 최외각 층의 분리를 유도한다. DBD 플라즈마 처리 방법의 경우 고에너지 입자들이 PTFE 막 표면보다 상압에 존재하는 전자들과 충돌하는 양이 더 많아 RF 플라즈마 처리 방법에 비해 에칭되는 정도가 낮으며 최외각 층의 분리는 일어나지 않는다. 이에 따라 RF 플라즈마 처리된 표면은 초반부터 매우 빠른 속도로 접촉각이 감소하는 양상을 보이며, DBD 플라즈마로 처리된 표면은 세 단계에 걸쳐 접촉각의 감소에 이은 회복 단계를 나타낸다[23,24]. 대부분의 플라즈마 처리는 PTFE 막 표면의 친수화도를 증가시키지만 산소 플라즈마의 친수화에 대한 효과는 아직 명확하지 않은 부분이 있다. 산소 플라즈마 처리는 PTFE 표면의 화학적 조성에는 변화를 주지 않으면서 표면 거칠기의 증가만을 유발한다는 연구 결과가 있으며[25], 강도 차이에 따른 친수화도에 차이가 있음을 확인할 수 있다[26]. 저전력에서 처리 시 PTFE 막 표면의 물 접촉각이 감소하는 반면, 고전력에서는 표면 거칠기와 접촉각이 증가하는 양상을 나타내는데 이는 앞서 언급한 산소의 광플라즈마 억제 효과에 따라 저전력에서는 C-F 결합의 파단이 크지 않아 접촉각이 소폭 감소하지만 플라즈마 강도가 세지면서 C-F 결합의 파단이 심해지며 증가한 표면 거칠기에 따른 표면 접촉각의 증가가 나타나는 것으로 보인다. 이와 상응하는 결과로 Morra는 산소 플라즈마 노출 시간이 길어짐에 따라 물 접촉각의 증가와 함께 표면 거칠기의 증가를 확인하였으며, 노출 시간이 5분 미만

Table 2. Surface Modification under Different Plasma Conditions and Its Effect on the Wwater Contact Angle (WCA) of Membrane Surfaces

Plasma	Atmosphere	Pressure (mTorr)	Pristine WCA	WCA after treatment	Ref.
RF glow discharge	H ₂	1.5	114.0°	88.0°	[19]
RF glow discharge	NH ₃	1.5	114.0°	102.0°	
RF glow discharge	He	1.5	114.0°	98.0°	
RF glow discharge	Ar	1.5	114.0°	102.0°	
Microwave	Ar	ambient	110	90°	[16]
RF glow discharge	H ₂ O/Ar	200-375	110.0°	23.6°	[22]
RF glow discharge	CH ₄ /N ₂	120	119.0°	37.8°	[36]
RF glow discharge	N ₂	2	114.4° ± 3°	87.8° ± 4.2°	[17]
RF glow discharge	N ₂	10	≈ 105°	≈ 18°	[18]
DBD plasma	open air	ambient	110°	56°	[23]

으로 짧은 경우, O/C 비율이 증가하고 F/C 비율이 감소하면서 접촉각이 감소하는 것을 확인하였다[27].

2.3.2. 플라즈마 보조 그래프팅 방법

플라즈마 표면 활성화 방법을 통한 막 표면 개질로도 막의 젖음성과 친수성을 향상 시킬 수 있지만, 성능의 지속시간이 일시적이라는 문제가 있다. 짧은 것은 수초에서 길게는 1주일까지 밖에 친수성이 유지 되지 않기 때문에 성능의 한계가 명확하다. 이에 대한 해결 방안으로 표면 플라즈마 처리 후 그래프팅 공중합을 형성하는 방법이 있다. 플라즈마 보조 그래프팅 방법은 표면의 친수화 특성을 효과적으로 유지할 수 있는 고분자 중합 방법으로 고에너지의 플라즈마 처리를 통해 PTFE 막 표면의 C-F 결합을 파괴하여 라디칼을 생성한 후, 액체 또는 기체 상태의 단량체와 접촉시켜 중합 반응을 통해 공중합체를 형성한다. 플라즈마는 고분자의 표면에서만 라디칼을 생성하기 때문에 그래프팅 공중합체가 형성되는 범위는 막의 가까운 표면으로 제한된다[28]. 이는 막 전체의 특성에 영향을 미치는 것이 아니라 표면의 나노미터 수준의 깊이에만 영향을 주는 것으로 재료의 기계적 특성의 영향 없이 다양한 단량체와 중합 반응을 유도하여 막의 표면에 다양한 작용기를 부여할 수 있는 가능성을 제공한다. 중합 반응의 개시에는 acrylic acid (AAc), acrylamide (AAm), glycidyl methacrylate (GMA), poly(methacrylic acid) (PMAA), 2-acrylamido-2-methyl-propyl-sulfoacid (AMPS), aniline (ANI), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), polyethylene glycol (PEG) 등과 같은 친수성 단량체가 주로 사용된다[29-36]. Huang은

CH₄/N₂ 혼합 기체 플라즈마 처리를 통해 PTFE 표면에 아민 그룹을 형성했다고 보고하였다. 10-50 W 까지 플라즈마 세기가 증가함에 따라 PTFE 막의 표면 자유 에너지가 증가하는 것을 확인하였으며, 표면 자유 에너지의 증가가 N-H 결합의 진동을 증가시켜 PTFE 막 표면에 아민 그룹을 포함한 분자층을 형성했다고 보고하였다. 이에 대한 근거로 표면 작용기를 분석 한 결과 C-N 및 C≡N 피크의 세기가 증가하는 것을 확인하였다[37]. Wang과 Zhang은 PTFE 막 표면에 Ar 플라즈마를 조사하여 과산화물 라디칼을 형성한 뒤 산화 그래프트 공중합을 형성 하였다[36,38]. 생성된 과산화물 라디칼에 각각 GMA와 ANI 단량체 및 AAc 단량체를 이용하여 그래프트 중합 반응을 개시 하였으며, Yang 또한 Ar 플라즈마를 조사하여 막 표면에 과산화물 라디칼을 생성한 후 AAm 단량체를 이용하여 막 표면에 중합체를 형성하였다. IR 분석을 통해 카보닐기(C=O), 아미노기(-NH₂), 카르복실기(-COOH)와 같은 친수성 작용기의 생성을 확인 할 수 있었으며, 표면 원소 분석으로 O/C 비율의 증가를 확인하였다[39].

2.4. 조사(Irradiation)

이온, 감마선, 자외선 및 전자를 포함한 조사원을 이용한 조사 기술은 가장 일반적인 고분자 재료 표면 개질 방법으로 간단한 조사 과정을 통해 막 표면의 구조, 형태, 특성 및 화학적 조성을 변화시킬 수 있다. 위에서 언급한 다른 방법들과 달리 조사를 이용한 표면 개질 방법은 막의 표면 특성을 영구적으로 변화시키므로 적절한 조건하에서 적용 시 확실한 막의 친수성 및 방오

특성의 향상을 기대할 수 있으나, 친수성 증가와 별개로 조사 후 막 표면에서 발생하는 중합 과정에서 다공성 PTFE 막의 기공이 막혀 수투과도의 저하를 유발하는 등의 문제가 발생 할 수 있다[40].

이온 조사는 물질 구조에 비가역적 변화를 유도하여 막의 물리적 특성에 변화를 줄 수 있다. 고에너지의 이온이 조사되면 PTFE 표면에서 상호작용을 통해 화학적으로 활성화되며, 이에 따라 PTFE 표면의 분자 구조가 변화하여 친수성이 향상된다. 이온 빔의 에너지, 형태, 진폭 및 방출 농도 등을 조절하여 PTFE 표면의 활성화 정도를 조절함으로써 친수성을 제어할 수 있다[41]. Colwell은 30 kV 전압에서 Ar⁺, N₂⁺, Ca²⁺ 이온들의 조사율을 조절하여 다공성 PTFE와 비다공성 PTFE 표면의 화학적 특성과 표면 거칠기의 변화에 대해 보고하였다. 이온 조사율이 높으면 이온 빔의 전류 밀도가 높아 이온 주입 시 PTFE 막 표면에서 C-F 결합의 분해가 일어나며 소수성이 감소하지만 beam heating에 의한 고분자의 열분해가 일어날 확률이 높아진다고 보고하였다[42]. 이온 조사 방법은 높은 에너지의 이온을 사용하므로 조사 과정에서 방사선과 열 등의 부산물이 발생할 수 있으며 PTFE 막 표면과 이온 간의 충돌 과정에서 C₂F₄, C₂F₆ 와 CF₃ 등과 같은 가스 형태의 불소 계열 잔여물들이 생성될 수 있기 때문에 안전에 유의해야 한다[43].

감마선 조사는 중합 및 그래프팅 공정에서 사용되는 가장 일반적인 방법이다. PTFE 막에 높은 에너지를 가진 전자기파를 조사하여 물질 내부에 삽입된 전자와의 상호작용을 통해 새로운 화학적 결합을 형성하거나 분자 구조를 변경함으로써 표면을 개질 한다. Hidzir는 *in situ* 감마선 조사 기술을 이용하여 AA와 itaconic acid(IA)의 중합체를 형성하였다. AAc의 사슬에 존재하는 카르복실기(-COOH)가 그래프팅이 일어나는 반응 부위가 되어 막 표면에서 중합 반응을 개시 한다. AA와 IA가 첨가된 용액에 PTFE 막을 담지 한 후 상온에서 ⁶⁰Co 감마선으로 조사하면 PTFE 막의 C-F 결합이 분해되며 발생한 라디칼과 AAc, IA 단량체의 중합 반응이 일어나며 강한 공유결합을 형성한다. 카보닐(C=O) 작용기의 발생과 함께 막 표면의 높은 친수성 향상이 보고되었다[44].

UV 조사는 저에너지 공정으로 PTFE 막 표면의 C-F 결합을 파괴하지 못하기 때문에 라디칼이 형성되지 않아 UV 조사만으로는 단량체를 그래프팅 중합반응으로

유도할 수 없다. 따라서 일반적으로 UV 조사를 통한 그래프팅에서는 C-F 결합을 끊거나 막의 불활성 표면을 활성화 시킬 수 있는 다른 전처리 방법이 선행 되어야 한다. 이에 따른 전처리 방법으로는 높은 에너지를 가진 전자기파인 감마선 조사, 글로우 방전, 전자 빔 조사 등이 이용된다[45,46].

전자 빔 조사는 높은 에너지의 전자 빔을 이용하여 막 표면의 C-F 결합을 끊어 표면의 결합 구조와 표면 거칠기에 변화를 줌으로써 표면을 개질 하는 방법이다 [47]. 전자 빔 조사를 통한 표면 개질은 벌크 형태의 막에서도 라디칼 형성이 가능하며, 촉매나 첨가제 없이도 가능하다는 장점을 갖는다[48]. 기존의 조사 처리 기술은 고가의 진공 장비들을 필요로 하지만 전자 빔 조사는 상온에서 가능하기에 처리가 간단하고 비용이 저렴하여 다양한 산업적 응용이 용이하다는 장점을 가진다.

2.5. 원자층 증착(Atomic-layer deposition(ALD))

원자층 증착(ALD)은 다양한 응용 분야에서 박막을 증착 시키는 기술 중 하나다. Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ 와 같은 금속 산화물을 이용하여 물질 표면에 증착 시키는 방법으로 코팅된 막의 내부 기공에 입자를 균일하게 분산시킬 수 있다는 장점을 가진다[49]. Fig. 5은 원자층 증착 방식을 보여준다. 전구체 A가 막 표면에 흡착 되고 흡착되지 못한 여분은 퍼지 가스를 통해 표면에서 탈착 된다. 이후 전구체 B가 A와 반응하여 표면에 매우 균일한 증착 층을 형성한다. Kemell은 ALD를 통해 PTFE 막 표면에 Al₂O₃와 TiO₂를 증착했다. 증착된 재료의 두께는 증착 횟수를 조정하여 제어할 수 있으며 산화물 층의 두께는 증착 횟수 300회, 1000회에 따라 각각 24, 100 nm를 나타내었다. Al₂O₃ 가 증착된 PTFE 막은 초기 물 접촉각 105~118°에서 99°로 감소하였으며, TiO₂가 증착된 경우에도 접촉각의 감소와 함께 젖음성이 향상되었다[50]. Xu는 플라즈마로 PTFE 표면을 전처리한 후 Al₂O₃를 연속적으로 증착하여 표면 개질을 하였다. 증착 층의 두께와 기공의 크기는 증착 횟수를 통해 조절하였으며, 증착 횟수가 증가함에 따라 친수화도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 초기 물 접촉각 131 ± 3°에서 TiO₂ 증착 후 28 ± 5°로 감소하여 매우 높은 친수성을 나타내는 것을 확인하였으며, 초음파 처리 후에도 성능을 유지하는 것을 통해 높은 기계적 안정성을 나타낸다고 보고하였다[51]. ZnO는 저비용, 무독성으로 가장 많이 사용되는 흡착제 중 하

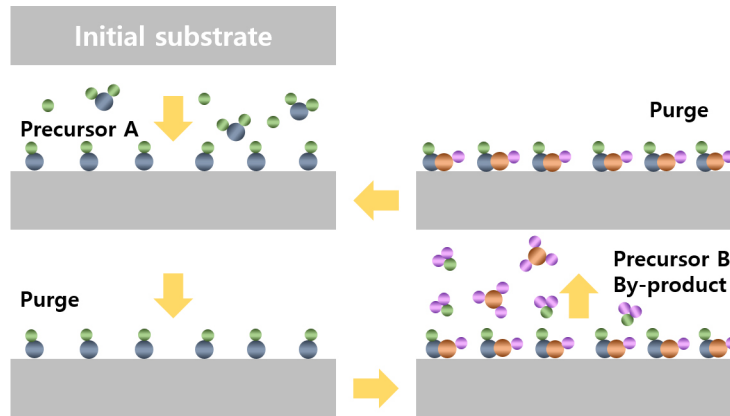


Fig. 5. Schematic of atomic-layer deposition(ALD) process[51].

나이다. Xiong은 ALD를 통해 PTFE 막 표면에 ZnO를 증착 하여 증착량에 따른 염료 흡착 성능을 확인하였다. ZnO가 증착된 PTFE 막은 초기 물 접촉각 118° 에서 증착 횟수가 30회, 60회, 200회로 증가함에 따라 각각 103° , 70° , 40° 로 감소하였으며, ZnO의 흡착 특성에 기인하여 증착량이 증가함에 따라 흡착제와 염료 사이의 더 빠른 접촉 성능을 나타내었다. 염료 흡착 후 에탄올에 세척하여 염료를 제거한 뒤 반복 실험한 결과 98% 이상의 뛰어난 제거 효율을 나타내어 우수한 재사용성을 보여주었다[52].

3. 결 론

PTFE 막의 표면 개질 방법은 작용 원리에 따라 크게 두 가지 유형으로 분류할 수 있다. 첫째는 습식 화학 처리, 플라즈마 처리, 조사와 같이 C-F 결합을 분해함으로써 발생하는 화학적 구조의 변화를 이용하는 것이다. 플라즈마 처리에서는 처리 시간이 증가함에 따라 극성 그룹이 감소하여 친수성의 장기 지속성이 떨어지기 때문에 적절한 처리 시간 조절이 중요하다. 그래프팅 중합 방법에서는 생성된 물질이 막 표면의 기공을 막을 수 있기 때문에 중합체의 적절한 두께를 조절하는 것이 중요하며 균일한 기공 크기와 높은 다공성을 유지하는 것이 관건이다. 둘째는 코팅 방법과 ALD와 같이 화학 구조의 변화 없이 표면에 물질을 접착 또는 증착시키는 방법이다. 코팅 물질의 농도와 코팅 층의 두께 따라 막의 친수성과 방오 특성을 향상시킬 수 있다. 다양한 유형의 친수화 개질 방법들이 논의되었으며 원하는 막의 표면 특성과 응용 분야에 따라 적절한 개질

방법을 선택하는 것이 중요하다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 산하 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원으로 수행되었습니다(No. 20013583).

Reference

1. U. UNESCO, "The united nations world water development report 2017, wastewater: The untapped resource", UNESCO, Italy (2017).
2. H. M. Song, H. W. Yu, L. J. Zhu, L. X. Xue, D. C. Wu, and H. Chen, "Durable hydrophilic surface modification for PTFE hollow fiber membranes", *React. Funct. Polym*, **114**, 110-117 (2017).
3. C. L. Fu, S. L. Liu, T. L. Gong, A. Q. Gu, and Z. L. Yu, "Investigation on surface structure of potassium permanganate/nitric acid treated poly(tetrafluoroethylene)", *Appl. Surf. Sci.*, **317**, 771-775 (2014).
4. S. F. Wang, J. Li, J. P. Suo, and T. Z. Luo, "Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film by a simple chemical oxidation treatment", *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2293-2298 (2010).
5. M. Gabriel, M. Dahm, and C. F. Vahl, "Wet-chemical approach for the cell-adhesive modification of polytetrafluoroethylene", *Biomed. Mater.*, **6**, 035007 (2011).
6. H. Brecht, F. Mayer, and H. Binder, "Esca studies

- on etched polytetrafluoroethylene films”, *Angew. Makromol. Chem.*, **33**, 89-100 (1973).
7. J. H. Jiang, L. P. Zhu, L. J. Zhu, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, “Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films”, *Langmuir*, **27**, 14180-14187 (2011).
 8. Z. Y. Xi, Y. Y. Xu, L. P. Zhu, Y. Wang, and B. K. Zhu, “A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)”, *J. Membr. Sci.*, **327**, 244-253 (2009).
 9. H. W. Kim and H. B. Park, “Gas transport behavior of polydopamine-coated composite membranes”, *Membr. J.*, **23**, 136-143 (2013).
 10. K. P. Wang, D. Y. Hou, J. Wang, Z. X. Wang, B. H. Tian, and P. Liang, “Hydrophilic surface coating on hydrophobic PTFE membrane for robust anti-oil-fouling membrane distillation”, *Appl. Surf. Sci.*, **450**, 57-65 (2018).
 11. S.-M. Ahn, B.-J. Chang, J.-H. Kim, Y.-T. Lee, and S.-B. Lee, “Pervaporation separation of fluoroethanol/water mixtures through crosslinked poly (vinyl alcohol) composite membranes”, *Membr. J.*, **14**, 166-172 (2004).
 12. K.-J. Kim, S.-B. Lee, and N.-W. Han, “Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde”, *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 41-47 (1994).
 13. I. N. Floros, E. P. Kouvelos, G. I. Pilatos, E. P. Hadjigeorgiou, A. D. Gotzias, E. P. Favvas, and A. A. Sapalidis, “Enhancement of flux performance in PTFE membranes for direct contact membrane distillation”, *Polymers(Basel)*, **12**, 345 (2020).
 14. S. Y. Park, J. W. Chung, and S. Y. Kwak, “Regenerable anti-fouling active PTFE membrane with thermo-reversible “peel-and-stick” hydrophilic layer”, *J. Membr. Sci.*, **491**, 1-9 (2015).
 15. P. Esena, S. Zanini, and C. Riccardi, “Plasma processing for surface optical modifications of PET films”, *Vacuum*, **82**, 232-235 (2007).
 16. E. Carbone, M. Verhoeven, W. Keuning, and J. van der Mullen, “PTFE treatment by remote atmospheric Ar/O₂ plasmas: a simple reaction scheme model proposal”, *J. Phys. Conf. Ser.*, **715**, 012011 (2016).
 17. D. V. Bax, Y. Wang, Z. Li, P. K. Maitz, D. R. McKenzie, M. M. Bilek, and A. S. Weiss, “Binding of the cell adhesive protein tropoelastin to PTFE through plasma immersion ion implantation treatment”, *Biomaterials*, **32**, 5100-5111 (2011).
 18. N. Vandecasteele and F. Reniers, “Surface characterization of plasma-treated PTFE surfaces: an OES, XPS and contact angle study”, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1027-1031 (2004).
 19. C. Jie-Rong and T. Wakida, “Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1733-1739 (1997).
 20. S. Feng, Z. Zhong, Y. Wang, W. Xing, and E. Drioli, “Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications”, *J. Membr. Sci.*, **549**, 332-349 (2018).
 21. H.-H. Chien, K.-J. Ma, C.-H. Kuo, and S.-W. Huang, “Effects of plasma power and reaction gases on the surface properties of ePTFE materials during a plasma modification process”, *Surf. Coat. Technol.*, **228**, S477-S481 (2013).
 22. H. Xu, Z. Hu, S. Wu, and Y. Chen, “Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma treatment of H₂O/Ar mixture at low pressure”, *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 278-282 (2003).
 23. C. Liu, J. Wu, L. Ren, J. Tong, J. Li, N. Cui, N. Brown, and B. Meenan, “Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification”, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 340-346 (2004).
 24. Z. Fang, L. Hao, H. Yang, X. Xie, Y. Qiu, and K. Edmund, “Polytetrafluoroethylene surface modification by filamentary and homogeneous dielectric barrier discharges in air”, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7279-7285 (2009).
 25. M. Ryan and J. Badyal, “Surface texturing of PTFE

- film using nonequilibrium plasmas”, *Macromolecules*, **28**, 1377-1382 (1995).
26. N. Vandecasteele, B. Nisol, P. Viville, R. Lazzaroni, D. G. Castner, and F. Reniers, “Plasma-modified PTFE for biological applications: correlation between protein-resistant properties and surface characteristics”, *Plasma Process Polym.*, **5**, 661-671 (2008).
 27. M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbassi, “Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly (tetrafluoroethylene)”, *Langmuir*, **5**, 872-876 (1989).
 28. P. K. Chu, J. Chen, L. Wang, and N. Huang, “Plasma-surface modification of biomaterials”, *Mat. Sci. Eng. R.*, **36**, 143-206 (2002).
 29. S. Wu, E. Kang, K. Neoh, H. Han, and K. Tan, “Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper”, *Macromolecules*, **32**, 186-193 (1999).
 30. C.-Y. Tu, Y.-L. Liu, K.-R. Lee, and J.-Y. Lai, “Surface grafting polymerization and modification on poly (tetrafluoroethylene) films by means of ozone treatment”, *Polymer*, **46**, 6976-6985 (2005).
 31. S. Turmanova, M. Minchev, K. Vassilev, and G. Danev, “Surface grafting polymerization of vinyl monomers on poly (tetrafluoroethylene) films by plasma treatment”, *J. Polym. Res.*, **15**, 309-318 (2008).
 32. T. Shi, M. Shao, H. Zhang, Q. Yang, and X. Shen, “Surface modification of porous poly (tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment”, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1474-1479 (2011).
 33. A. Lin, S. Shao, H. Li, D. Yang, and Y. Kong, “Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater”, *J. Membr. Sci.*, **371**, 286-292 (2011).
 34. L. Ji, E. Kang, K. Neoh, and K. Tan, “Oxidative graft polymerization of aniline on PTFE films modified by surface hydroxylation and silanization”, *Langmuir*, **18**, 9035-9040 (2002).
 35. Q. Zhang, C. Wang, Y. Babukutty, T. Ohyama, M. Kogoma, and M. Kodama, “Biocompatibility evaluation of ePTFE membrane modified with PEG in atmospheric pressure glow discharge”, *J. Biomed. Mater. Res.*, **60**, 502-509 (2002).
 36. M. Zhang, E. Kang, K. Neoh, and K. Tan, “Consecutive graft copolymerization of glycidyl methacrylate and aniline on poly (tetrafluoroethylene) films”, *Langmuir*, **16**, 9666-9672 (2000).
 37. C. Huang, W. C. Ma, C.-Y. Tsai, W.-T. Hou, and R.-S. Juang, “Surface modification of polytetrafluoroethylene membranes by radio frequency methane/nitrogen mixture plasma polymerization”, *Surf. Coat. Technol.*, **231**, 42-46 (2013).
 38. C. Wang and J.-R. Chen, “Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation”, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4599-4606 (2007).
 39. M.-R. Yang and K.-S. Chen, “Wettability and lubrication of polytetrafluoroethylene (PTFE) by UV-induced graft copolymerization on plasma-treated surface”, *Mater. Chem. Phys.*, **50**, 11-14 (1997).
 40. E. Adem, M. Avalos-Borja, E. Bucio, G. Burillo, F. Castillon, and L. Cota, “Surface characterization of binary grafting of AAc/NIPAAm onto poly (tetrafluoroethylene)(PTFE)”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **234**, 471-476 (2005).
 41. L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti, “Structural modification of polymer films by ion irradiation”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **65**, IN7-422 (1992).
 42. J. Colwell, E. Wentrup-Byrne, J. Bell, and L. Wielunski, “A study of the chemical and physical effects of ion implantation of micro-porous and nonporous PTFE”, *Surf. Coat. Technol.*, **168**, 216-222 (2003).
 43. M. Lewis and E. Lee, “Residual gas and ion-beam analysis of ion-irradiated polymers”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **61**, 457-465 (1991).
 44. N. M. Hidzir, Q. Lee, D. J. Hill, F. Rasoul, and L. Grøndahl, “Grafting of acrylic acid-co-itaconic acid onto ePTFE and characterization of water uptake

- by the graft copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41482-41494 (2015).
45. H. Yamagishi, J. V. Crivello, and G. Belfort, “Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **105**, 237-247 (1995).
46. B. Kaeselev, J. Pieracci, and G. Belfort, “Photo-induced grafting of ultrafiltration membranes: comparison of poly (ether sulfone) and poly (sulfone)”, *J. Membr. Sci.*, **194**, 245-261 (2001).
47. K. Lunkwitz, U. Lappan, and D. Lehmann, “Modification of fluoropolymers by means of electron beam irradiation”, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 373-376 (2000).
48. Z.-Y. Xi, Y.-Y. Xu, L.-P. Zhu, and B.-K. Zhu, “Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers”, *J. Membr. Sci.*, **339**, 33-38 (2009).
49. S. M. George, “Atomic layer deposition: an overview”, *Chem. Rev.*, **110**, 111-131 (2010).
50. M. Kemell, E. Färm, M. Ritala, and M. Leskelä, “Surface modification of thermoplastics by atomic layer deposition of Al₂O₃ and TiO₂ thin films”, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3564-3570 (2008).
51. Q. Xu, Y. Yang, X. Wang, Z. Wang, W. Jin, J. Huang, and Y. Wang, “Atomic layer deposition of alumina on porous polytetrafluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances”, *J. Membr. Sci.*, **415**, 435-443 (2012).
52. S. Xiong, L. Kong, Z. Zhong, and Y. Wang, “Dye adsorption on zinc oxide nanoparticulates atomic-layer-deposited on polytetrafluoroethylene membranes”, *AIChE. J.*, **62**, 3982-3991 (2016).