

폴리카보네이트 멤브레인 표면의 불소화 개질에 의한 물 투과도 변화

민광준 · 설용건 · 전명석* · 김홍곤**†

연세대학교 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

*한국과학기술연구원 복잡유체연구팀, **반응매체연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

(2003년 7월 2일 접수, 2003년 9월 30일 채택)

Change of Water Permeability by Fluorination of Polycarbonate Membrane Surface

Kwang-Joon Min, Yong-Gun Shul, Myung-Suk Chun* and Honggon Kim**†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

*Complex Fluids Team, **Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received 2 July 2003; accepted 30 September 2003)

요 약

균일한 기공을 가진 polycarbonate track etched membrane의 불소화로 인한 표면특성과 물 투과도의 변화를 조사하였다. 반응온도와 반응시간을 각각 상온과 3분으로 일정하게 유지하면서 질소로 희석된 혼합가스의 불소 농도 및 압력을 변화시켜 멤브레인을 불소화하였다. Field emission scanning electron microscopy(FESEM)을 통해 혼합가스의 절대압력이 1.5 bar 이하이고 불소, 질소 혼합비가 1:30으로 희석되었을 때 멤브레인 표면이 손상되지 않음을 알 수 있었다. 또한, 혼합비 1:30의 혼합가스로 1.5 bar에서 불소화한 멤브레인의 물 투과도는 원래 멤브레인의 2배 가까이 증가하였다. 불소화 압력이 낮으면 표면은 친수성을 띠는 반면, 불소화 압력이 증가하면 소수성으로 변화하였다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통해 불소 분압이 높아짐에 따라 멤브레인 표면에서 내부로의 불소 침투속도가 증가하는 현상과 불소가 도입된 부분의 산소 함량이 증가한 현상을 볼 수 있었다. 표면이 소수성을 띠는 멤브레인의 물 투과도가 증가한 현상은 기공 표면이 소수성을 띠수록 slip 경계조건에 근접하게 되어 기공을 통한 물 흐름이 원활해졌기 때문으로 해석되었다.

Abstract – The effect of fluorination on the surface characteristics and water permeability of an isopore polycarbonate track etched membrane was examined. The membrane was fluorinated with gas mixtures containing fluorine and nitrogen of various composition under various pressure at room temperature for 3 minutes. The field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis showed that the shape of the membrane surface was not changed when it was fluorinated with a gas mixture at 1.5 bar which contained a low molar ratio of fluorine to nitrogen such as 1:30. Meanwhile, the membrane fluorinated with a mixture having a $F_2 : N_2$ ratio of 1:30 at 1.5 bar showed an improved water permeability almost twice higher than that the original membrane had. The membrane surface got to possess more hydrophilicity than the original one when it was mildly fluorinated at low pressure. However, it became hydrophobic when it was further fluorinated under higher pressure. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis revealed that the penetration rate of fluorine into the membrane increased along with the increase of the partial pressure of fluorine and that the inner layer containing fluorine possessed more oxygen than that in the original membrane. The phenomenon that the membrane having hydrophobic surface showed high water permeability was due to the slip boundary condition in the pore surface where water droplets pass through hydrophobic pores more easily with less friction resistance than through hydrophilic pores.

Key words: Microfiltration, Surface Fluorination, Water Permeability, Hydrophilicity, Hydrophobicity

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkim@kist.re.kr

1. 서 론

멤브레인은 콜로이드, 용질입자, 생체분자와 같은 거대한 분자체나 금속이온을 용액에서 분리하는 데 응용되며, 특정한 용액이나 기체의 선택적 투과성을 이용한 혼합용액 또는 혼합기체의 분리에도 응용된다. 멤브레인의 선택적 투과성은 주로 소재의 특성과 기공 형태, 크기, 분포 등에 의해 결정되나, 표면의 기능기에 의해 발현되는 표면특성에 의해서도 영향을 받는다[1]. 용도에 맞게 선정된 멤브레인의 표면 또는 내부의 물리적, 화학적 구조, 기능기 형태와 수, 표면에너지, 결정성, 가교도 등을 변화시키면 표면특성이 변하므로 멤브레인의 선택적 투과성을 향상시킬 수 있다. 멤브레인의 이차적인 표면개질에는 일반 고분자 소재의 표면개질과 같이 약품을 사용하는 화학적 처리법, 빛이나 X-ray, 전자파를 이용하는 광화학적 처리법, 고에너지의 원자, 분자, 이온으로 표면반응을 유도하는 물리적 처리법 등이 적용될 수 있다.

불소(F_2)는 반응성이 매우 큰 화합물로 상온보다 낮은 온도에서도 탄화수소 화합물과 잘 반응한다. 이와 같은 높은 반응성을 이용하여 탄화수소계 멤브레인을 처리하면 표면에 불소원자가 삽입되거나 또는 표면에 결합되어 있는 수소와 불소가 치환되어 새로운 화학구조를 갖게 되므로 표면특성을 변화시킬 수 있다[2-5]. 불소 가스를 이용하는 멤브레인의 불소화 개질법은 화학적 처리법의 일종으로 별도의 개시제, 촉매 또는 에너지원이 없이 낮은 온도에서도 표면특성을 변화시킬 수 있고 가스를 이용하는 건식법이므로 취급이 용이하여 경제적인 표면개질 방법이 될 것으로 기대되고 있다.

건식 불소화 개질기술은 O_2-N_2 , H_2-N_2 , $He-N_2$, CO_2-CH_4 등의 혼합기체 분리용 유기고분자 멤브레인의 표면처리에 적용된 예가 있는데, 불소로 개질하면 기체 분리성능이 크게 향상되는 반면 투과속도가 다소 감소하는 것으로 보고되어 있다[6-13]. 따라서 poly(4-methyl-1-pentene)과 같이 기체 투과도가 크지만 상대적으로 투과 선택도가 낮은 멤브레인의 표면개질에 응용된 바 있다[12]. 이에 비해 혼합용액의 분리나 액상 시료에서 용질입자를 분리하는데 사용되는 멤브레인의 개질에 대한 연구결과는 거의 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 균일한 기공을 갖는 폴리카보네이트 멤브레인을 여러 조건에서 불소로 처리하여 표면구조와 특성의 변화를 조사하고, 그에 따른 물 투과도를 비교하여 표면 불소화처리가 용액 투과성에 미치는 영향을 고찰하고, 폴리카보네이트 멤브레인의 적절한 불소화 처리조건을 제시하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

불소화 개질에 따라 멤브레인 표면 형상이 변화하는 것을 관찰하기 쉽도록 track etching으로 크기와 방향이 균일한 실린더형 기공을 갖도록 제조된 polycarbonate membrane(PCTE membrane, Millipore Co.)을 선정하였다. Fig. 1은 폴리카보네이트의 화학적 구조를 나타낸다. 실험에는 기공직경 0.1 μm , 기공률 5-10%, 막 두께 10 μm 인 평판 disk type (직경 47 mm) PCTE membrane을 사용하였다. 시료로 사용되는 멤브레

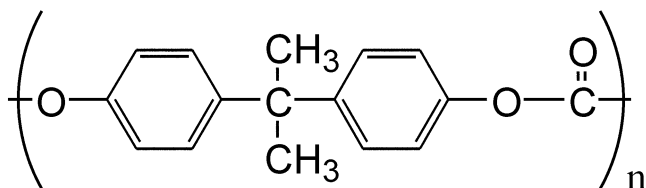


Fig. 1. Representative molecular structure of polycarbonate track etched membrane.

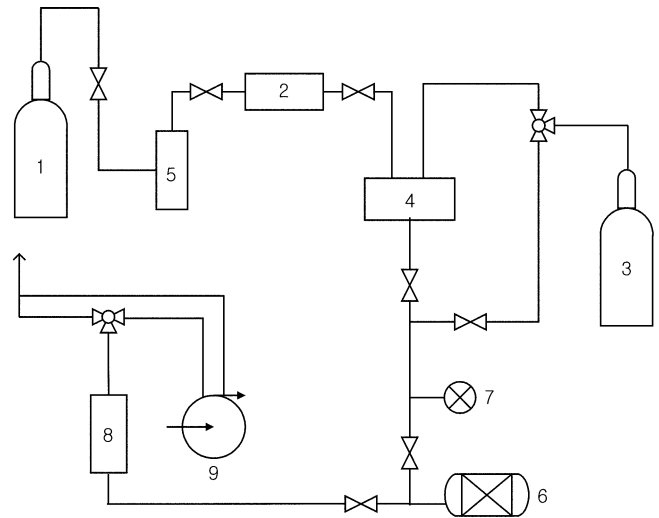


Fig. 2. Schematic diagram of fluorination system.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1. F_2 main cylinder | 6. Fluorination reactor |
| 2. F_2 cylinder | 7. Precision pressure gauge |
| 3. N_2 cylinder | 8. F_2 absorber (Al_2O_3 pellet) |
| 4. Gas mixer | 9. Diaphragm vacuum pump |
| 5. HF absorber (NaF pellet) | |

인은 dead-end 투과 플럭스 장치에서 1.66 bar의 압력차로 증류수를 15 분간 통과시켜 표면의 sodium azide와 같은 방부물질을 세척, 제거하고 충분히 건조시킨 후 불소화 개질반응에 사용하였다.

불소(F_2) 가스는 한국과학기술연구원에서 KF 불산염을 전기분해하여 제조한 crude F_2 가스를 NaF pellet 충전층을 통과시켜 고체 미립자와 HF를 제거한 후 고압으로 압축하여 사용하였다. 멤브레인의 표면 불소화개질에는 압축된 F_2 가스를 NaF pellet 충전층을 다시 통과시켜 정제 한 후 질소로 희석하여 사용하였다.

2-2. 표면 불소화 방법

멤브레인의 불소화 반응속도와 불소화 정도는 불소 농도, 불소화 압력, 반응시간, 반응온도 등에 의해 결정된다. 불소의 반응성은 매우 커서 단독으로 사용하면 탄화수소계 멤브레인을 쉽게 손상시킨다. 따라서 건식 불소화 개질에서는 불소에 헬륨, 질소 등의 비활성 가스를 혼합하여 불소의 반응성을 완화시키고 낮은 압력에서 짧은 시간 동안 반응시킨다.

멤브레인 표면 불소화 장치는 Fig. 2와 같이 불소가스 공급부, 불소와 질소 가스의 혼합부, 회분식 불소화 반응부로 구성되며, 불소화 반응은 다음 순서로 진행하였다. 내부용적이 73 cm^3 인 회분식 원통형 반응기 중앙부에 설치된 금속 다공판 위에 PCTE 멤브레인을 놓은 후 diaphragm vacuum pump로 반응기와 가스 공급라인을 0.1 torr까지 배기시킨다. 고압으로 압축된 불소 가스를 NaF pellet이 충전된 실린더를 통과시켜 불산을 철저히 제거한 후 질소 가스와 혼합하여 원하는 농도의 불소 혼합 가스를 만든다. 상온의 반응기에 불소 혼합가스를 일정한 압력만큼 공급하고 정해진 시간동안 불소화반응을 진행시킨다. 반응이 종료되면 반응기 내의 불소 혼합가스를 배출시키고 diaphragm vacuum pump로 철저히 배기시킨다. 반응기에 질소를 0.2-0.3 bar 정도로 불어 넣고 반응기를 분해하여 불소화된 멤브레인을 회수한다. 이 과정 중에 불소 또는 불소 혼합가스를 배기시킬 때에는 활성 알루미늄 pellet이 충전된 관형 흡수탑을 통과시켜 미반응 불소가 대기로 배출되는 것을 방지한다.

2-3. 물 투과도 측정

투명 아크릴 재질로 제작된 내부용적 73 cm^3 의 원통형 dead-end 투과

플럭스 측정장치를 이용하여 멤브레인의 물 투과도를 측정하였다. 이때 멤브레인의 유효 접촉면적은 $\pi \cdot 1.85^2 \text{ cm}^2$ 이었다. 멤브레인 양쪽의 압력차이(transmembrane pressure difference) ΔP 는 0.28 bar로 유지되도록 물의 공급속도를 조절하였다. 멤브레인을 투과한 액은 전자저울(Mettler, Model PR 502) 상의 포집통에 모으고 투과시간 경과에 따른 총 투과액의 무게변화를 데이터 처리 프로그램(Balancelank Version 2.20, Mettler-Toledo AG)을 이용하여 연속적으로 기록하였다. 모든 실험은 상온에서 수행하였다.

2.4. 표면분석

2.4-1. SEM

증류수로 세척한 원래의 PCTE 멤브레인과 이를 불소로 처리한 멤브레인 각각에 대하여 물 투과 전·후의 표면 형상을 field emission scanning electron microscopy(FESEM; HITACHI, S-4200)를 통해 관찰함으로써 불소개질로 인한 표면 형태의 변화를 조사하였다.

2.4-2. XPS

불소화 개질에 의한 멤브레인 표면의 화학적 조성변화를 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, PHI 5800)로 측정하였다. Excitation source로서 AlK_{α} radiation을 350 W, 15 kV, 1253.6 eV로 하고, high-resolution spectra는 일정한 pass energy mode(wide scan: 187.85 eV; narrow scan: 23.5 eV)에서 직경 400 μm 의 concentric hemispherical analyzer로 take-off 45°에서 기록했다. 멤브레인 표면을 구성하는 원소의 성분 함량은 area sensitivity factor를 이용하여 스펙트럼 영역을 측정함으로써 구하였다.

2.4-3. 접촉각

멤브레인 표면의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위해 접촉각 측정장치(Kruss GmbH, DSA-10)로 멤브레인 표면과 물방울 면이 이루는 접촉각을 측정하였다. 멤브레인은 불소화 정도에 따라 작은 접촉각을 갖는 친수성 표면을 가질 수도 있고 큰 접촉각을 갖는 소수성 표면을 가질 수도 있다. 접촉각은 멤브레인 표면의 화학적 불균일성과 거친 정도에 따라 오차가 발생할 수 있으나 실험에서는 5회 이상의 분석을 통한 오차범위가 최대 $\pm 1.5^\circ$ 정도로 그다지 크지 않았다.

2.5. 기계적 강도분석

원래의 PCTE 멤브레인과 이를 불소로 처리한 멤브레인을 너비 5 mm, 길이 26 mm의 사각 시편으로 만들어 Instron 4464를 이용하여 상온에서 분당 10 mm 속도로 당겨서 각각의 기계적 강도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

PCTE 멤브레인을 불소화하면 표면의 C-H bonding이 점차 C-F bonding으로 치환되면서 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHF}-$, $-\text{CF}_2-$ 의 분포비율에 따라 표면이 친수성 또는 소수성으로 변하며, 표면의 교차결합 정도, 결정성, 전하분포, 화학적 조성 등도 변할 수 있다. 멤브레인의 표면 불소화 개질 정도는 불소의 농도와 압력, 불소화 반응온도, 반응시간 등에 의해 결정된다. 실험에서는 불소화 반응온도와 시간을 일정하게 유지하고, 불소의 농도와 압력의 변화에 따른 표면특성 변화를 조사하였다.

3-1. 불소 농도의 영향

불소는 반응성이 매우 큰 가스로 여러 가지 유기·무기화합물들과 상온에서도 반응하며, 반응시 많은 열이 발생한다. 탄화수소계 고분자 멤브레인의 표면을 고농도 불소 가스로 불소화하는 경우는 반응이 급속히 진행되고 발열에 의해 온도가 급격히 상승하므로 멤브레인 표면에 결함이 발생한다. 따라서 비활성 가스인 질소로 희석시켜 불소 분압을 낮춰서 불소화반응에 사용하였다.

혼합가스의 불소 농도를 변화시켜 멤브레인 표면을 불소화한 경우 멤

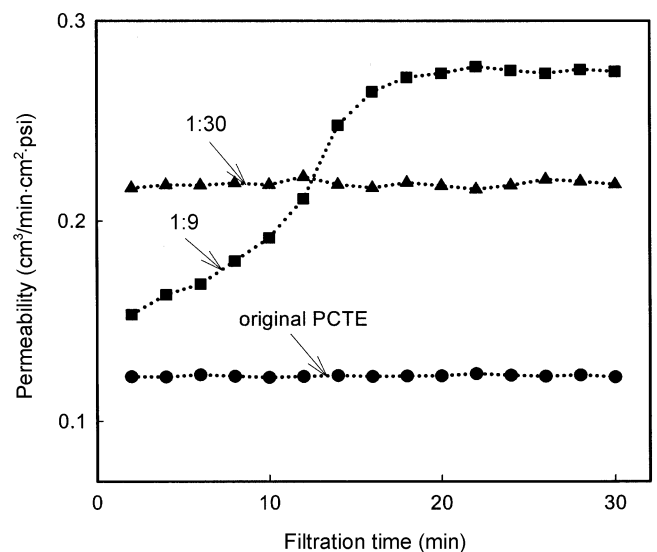


Fig. 3. Effect of fluorine concentration on the water permeability of fluorinated PCTE membrane (molar ratio of $\text{F}_2:\text{N}_2=1:9$ and $1:30$, $P_{\text{fluor}}=1.5$ bar, $t_{\text{fluor}}=3$ min).

브레인의 물 투과도 변화와 원인을 조사하였다. 불소와 질소의 혼합 물 비율이 1:9, 1:30인 혼합가스로 초기 절대압력 1.5 bar에서 3분 동안 불소화 처리한 멤브레인의 물 투과도를 Fig. 3에 비교하였다. 불소로 처리한 멤브레인의 물 투과도는 원래의 멤브레인에 비해 높은 물 투과도를 보여 불소화를 통해 멤브레인의 특성이 변함을 알 수 있다. 불소와 질소의 혼합비가 1:9인 경우(F_2 분압 0.15 bar)는 물 투과시간이 경과함에 따라 물 투과도가 서서히 증가하는 현상을 보이다가 20분 경과 후부터는 불소처리하지 않은 원래의 멤브레인보다 2.5배 정도 높은 투과도를 일정하게 유지하였다. 이에 비해 불소분압이 낮은 혼합비율 1:30의 경우(F_2 분압 0.048 bar)는 처음부터 원래의 멤브레인보다 2배 정도 높은 투과도를 보였으며 물 투과시간이 2시간 이상 경과하여도 처음과 같은 물 투과도를 유지하였다. 멤브레인의 불소처리에 의한 물 투과도 변화는 고분자 표면의 가교결합에 의한 기공 형태와 크기 변화, 물 투과에 따라 기공 표면이 침식됨에 의한 기공 확대, 표면의 $-\text{CH}_2\text{F}$ 형태와 분포 변화에 따른 막 표면과 기공 내 표면의 친수성, 소수성 변화, 또는 막 표면의 결함 발생 등에 기인하는 것으로 유추되었다.

FESEM을 이용하여 불소로 처리한 멤브레인과 처리하지 않은 원래 멤브레인의 표면을 관찰하여 Fig. 4와 5에 비교하였다. Fig. 4는 물 투과 전의 표면을 보인 것으로 불소 분압을 변화시켜 불소화 처리한 경우라도 멤브레인의 기공 크기는 원래 멤브레인에 비해 그다지 변하지 않았음을 알 수 있다. Fig. 5는 2시간 동안 물을 투과시킨 후의 각 멤브레인의 표면 형태변화를 보인 것으로, 불소 대 질소 혼합비율이 1:9로 불소 분압이 높았던 경우(Fig. 5(b))는 기공 직경이 원래 멤브레인(Fig. 5(a))보다 1.6-2.0배 가량 커졌다. 그에 비해 불소 대 질소 혼합비율이 1:30으로 불소 분압이 상대적으로 낮았던 경우(Fig. 5(c))는 기공 크기 변화가 그다지 없는 것으로 나타났다. 이와 별도로 불소 대 질소의 비율을 1:4로 높여서 불소화 처리한 경우(F_2 분압 0.3 bar)는 멤브레인 표면이 부분적으로 박리되었고, 1:2와 같이 불소 분압이 매우 높은 경우(F_2 절대분압 0.5 bar)는 멤브레인 일부분이 부스러지는 현상이 관찰되었다. 이는 불소화 반응이 과도하게 진행되면 표면 $-\text{H}$ 가 $-\text{F}$ 로 치환됨과 함께 가교결합이 더욱 진행되어서 바삭바삭하게 잘 부서지는 형태로 변함을 의미한다. Fig. 5(b)의 경우도 불소 분압이 높아 표면이 과도하게 불소화되어 물 투과 과정에서 기공 내부의 바삭바삭해진 표면이 점차 깎여 나간 것으로 판단되며, 이에 따라 물 투과시간이 경과하면서 점차 기공이

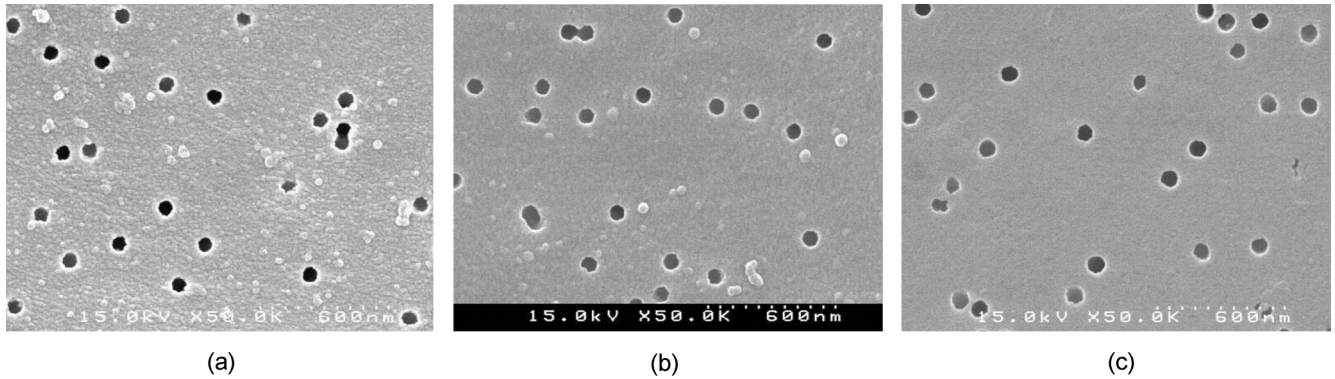


Fig. 4. FESEM images of PCTE membrane surfaces before water permeation; (a) Original, (b) Fluorinated at $F_2:N_2=1:9$, (c) Fluorinated at $F_2:N_2=1:30$ ($P_{fluor}=1.5$ bar, $t_{fluor}=3$ min).

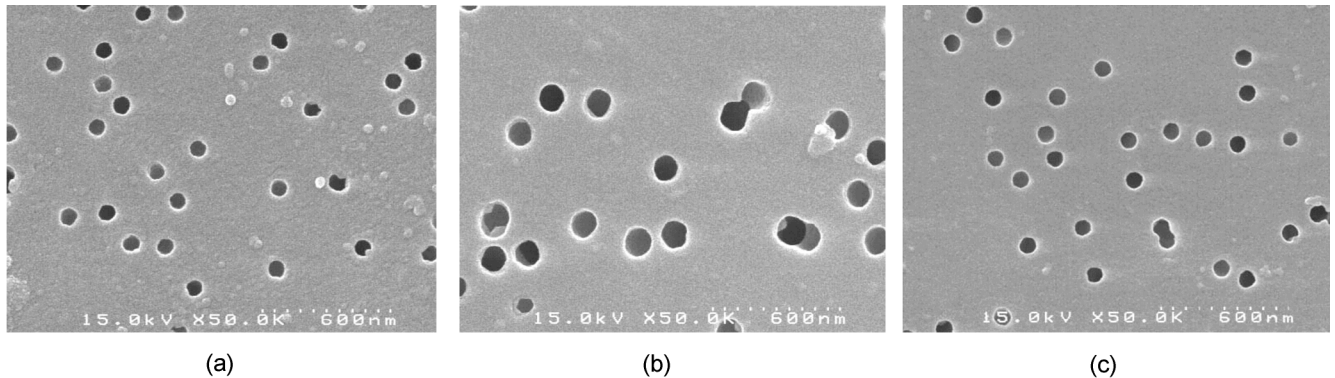


Fig. 5. FESEM images of PCTE membrane surfaces after water permeation; (a) Original, (b) Fluorinated at $F_2:N_2=1:9$, (c) Fluorinated at $F_2:N_2=1:30$ ($P_{fluor}=1.5$ bar, $t_{fluor}=3$ min).

커진 것으로 판단된다. Fig. 4와 5의 FESEM 결과를 비교하면 과도하게 불소화된 Fig. 5(b)는 물을 20분 이상 투과시키면 기공직경이 Fig. 5(a)에 비해 평균적으로 1.8배 증가하였고, 따라서 기공면적도 겉보기에 3.2배 정도로 커져서 물 투과도가 2.5배 이상으로 증가한 것으로 보인다. 그러나 물 투과시간이 20분 이상이 되면 기공표면의 깔임 수 있는 부분이 다 깎여 나가서 더 이상 기공이 커지지 않으므로 물 투과도도 변하지 않은 것으로 판단된다.

한편, $F_2:N_2$ 비율이 1:30 경우와 같이 불소 분압이 낮은 조건(F_2 분압 0.048 bar)에서 불소화 처리한 경우, 즉 Fig. 5(c) 경우는 물을 투과시키기 전과 비교하여 투과시킨 후의 기공크기 변화가 거의 없으면서 물 투과도는 향상되었다. 따라서 멤브레인 표면의 불소화 반응은 낮은 불소 분압이나 짧은 반응시간 등 표면의 물리적 형상이 변하지 않는 순한 불소화 조건에서 행해야 효과적임을 알 수 있다. Fig. 5(c)의 경우 물 투과도가 증가한 것은 기공의 크기변화 이외의 표면특성 변화, 즉, 친수성·소수성이나 표면전하 등의 변화에 기인한 것으로 여겨진다.

멤브레인을 불소로 처리함에 따라 기계적 성질이 변하는 현상을 동일한 크기의 시편을 Instron으로 당겨 조사하였다. Table 1에 나타난 것과 같이 불소 혼합가스로 처리된 멤브레인은 신율(strain)과 인장강도(tensile strength)가 감소하고, 특히 불소 농도가 높은 조건에서 처리되면 그 값

은 크게 감소하였다. 반응성이 큰 불소가 고분자 시편과 접촉하면 구조 중의 수소를 일부 치환하여 보다 결합력이 강한 $-CF_2-CF_2-$ 결합으로 변화시킴과 동시에 $-OH$, $-O-$, $=O$ 등이 결합된 비교적 분해되기 쉬운 부분을 공격하여 구조를 깬 후 이차적인 축합반응을 유도하는 것으로 알려져 있다. 불소로 처리된 멤브레인은 이와 같이 표피층의 구조가 가교 결합됨에 따라 신율이 감소하고, 불소가 표피층 깊숙이 침투할수록 신율이 크게 감소한 것으로 이해되었다.

3.2. 불소화 압력의 영향

불소화 처리에 사용되는 혼합가스의 압력을 변화시키면 불소 분압이 변하므로 멤브레인 표면의 불소화 정도가 변할 수 있다. 혼합가스의 불소와 질소의 몰비를 1:30으로 고정시키고 혼합가스의 압력을 절대압력 0.5 bar에서 2.5 bar(F_2 분압 0.016 bar에서 0.081 bar) 범위로 변화시켜 멤브레인 표면을 불소화 처리하였다. 불소화 혼합가스의 압력에 따른 멤브레인 표면과 물방울 간 접촉각의 변화와 멤브레인의 물 투과도 차이를 비교하였다. 멤브레인 표면과 물방울 간 접촉각은 물방울을 표면에 떨어뜨리고 안정되는 즉시 물방울 표면과 멤브레인 표면이 이루는 각을 측정하는 고착법(sessile drop method)으로 측정하였는데, 각 시료에 대해 다섯 군데 이상의 부분에 대한 접촉각을 측정한 결과 오차는

Table 1. Mechanical properties of PCTE membranes untreated or fluorinated with gases of different fluorine concentrations

Membrane	Modulus (MPa)	Ultimate strain (%)	Ultimate strength (MPa)
Original PCTE untreated	2,949	34.8	39.8
PCTE fluorinated with $F_2:N_2=1:30^{(1)}$	2,696	9.7	34.4
PCTE fluorinated with $F_2:N_2=1:9^{(1)}$	2,719	4.4	28.5

⁽¹⁾Other conditions: fluorination $P_{fluor}=1.5$ bar, fluorination time $t_{fluor}=3$ min.

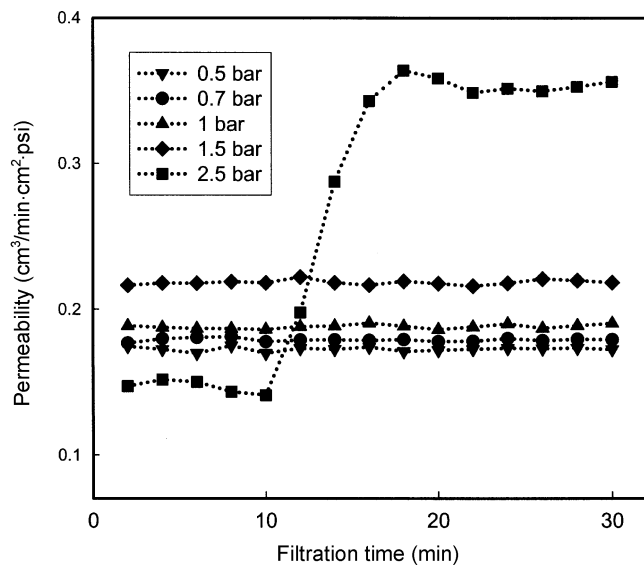


Fig. 6. Effect of fluorination pressure on the water permeability of fluorinated PCTE membranes (molar ratio of $F_2:N_2=1:30$, $t_{fluor}=3$ min).

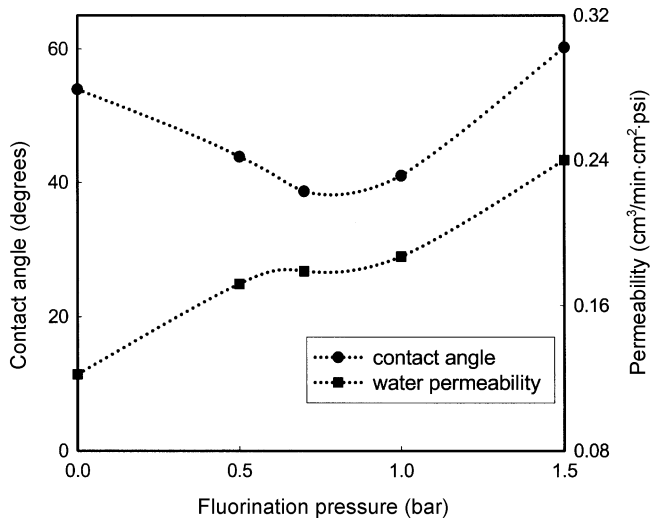


Fig. 7. Effect of fluorination pressure on the surface contact angle and the water permeability of fluorinated PCTE membranes (molar ratio of $F_2:N_2=1:30$, $t_{fluor}=3$ min).

$\pm 1.5^\circ$ 미만으로 나타났다. 불소화 개질된 멤브레인의 물 투과도는 물 투과 시작 후 2시간 동안 측정되었다. 혼합가스 압력 0.5 bar에서 1.5 bar 범위에서 개질한 경우는 처음과 마지막이 거의 동일한 물 투과도를 나타내어 불소처리 후 물 투과에 의한 침식으로 기공크기가 변하는 것과 같은 물리적 형상의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 이에 비해 혼합가스 압력 2.5 bar(F_2 분압 0.081 bar)에서 불소처리된 멤브레인은 Fig. 6과 같이 물 투과시간이 경과함에 따라 물 투과도가 급격히 증가하였는데, 이는 물 투과에 의해 기공 표면이 침식된 때문으로 이해되었다.

Fig. 7의 불소화 개질에 따른 표면접촉각의 변화를 보면, 개질된 멤브레인의 접촉각은 불소화 혼합가스의 압력이 높아짐에 따라 절대압력 0.7 bar(F_2 분압 약 0.023 bar) 부근까지는 감소하다가 그 이후부터는 점차 증가하였다. 이는 멤브레인 표면에 불소기가 도입됨에 따라 $-CH_3$ 또는 $-CH_2-$ 결합이 불소기를 갖는 $-CHF-$, $-CF_2-$ 결합으로 변해가고 $-H$ 와 $-F$ 의 결합들이 상존하게 됨에 따라 표면전하의 편재 현상이 나타나서 친수성이 증가하다가, 좀 더 불소화되면 표면에 $-CF_2-$, $-CF_3$ 의 perfluoro group이 많아지면서 점점 소수성을 띄게 됨을 나타낸다. 물 투과 시작

후 2시간 경과 시의 물 투과도를 측정하여 비교해 보면 불소로 개질한 경우는 원래의 멤브레인보다 높은 물 투과도를 보였고, 불소화 혼합가스의 압력이 높아질수록 물 투과도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 절대압력 2.5 bar(F_2 분압 0.081 bar)와 같이 높은 불소분압에서 개질된 경우는 Fig. 4와 5(b)와 같이 멤브레인 기공 표면이 과도하게 불소화되어 탄성을 잃고 바삭바삭해져 통과하는 물에 침식되어 기공이 커짐으로써 물 투과도가 증가한 것으로 보인다.

표면의 물리적 형상 변화가 없는 정도로 불소화된 멤브레인의 물 투과도 증가 현상은 다음과 같은 요인에 기인한 것으로 여겨진다. 일반적으로 멤브레인을 통한 물 투과량은 멤브레인 표면의 물 흡착성과 기공 채널에서의 유체흐름에 대한 저항성에 의해 결정된다. 멤브레인 표면의 물 흡착량은 표면이 친수성일 때 표면에너지가 커지므로 증가하고[14, 15], 기공 채널에서의 물 투과속도는 capillary 내부에서와 같이 유체의 silp 경계조건이 적용되어 채널 표면이 소수성일 때가 친수성일 때보다 증가한다[16, 17]. 이러한 원리에 따라 0.7 bar 정도의 낮은 혼합가스 압력에서 불소화된 멤브레인은 표면의 친수성이 증가하여 물 흡착성은 향상된 반면 기공을 통한 물 흐름은 향상되지 않았다. 이에 비해 1.0, 1.5 bar로 불소화된 멤브레인은 표면 친수성은 점차 감소하여 물 흡착성은 낮아지지만 기공을 통한 물 흐름은 향상되어 전체적인 물 투과량이 증가한 것으로 이해된다. 즉, 멤브레인의 불소화 정도가 증가하면 표면 친수성의 감소가 물 흡착을 낮추는 효과보다 기공 내부표면의 소수성 증가로 인해 채널을 통한 물 흐름이 원활해져 물 투과도를 향상시키는 효과가 더 지배적으로 작용했기 때문이라고 보인다.

3-3. 멤브레인 표면 불소화 분석

멤브레인을 불소로 개질한 경우 불소화 조건에 따른 표면의 불소 함량과 표층으로의 불소 침투 정도를 XPS를 이용한 원소분석을 통해 조사하였다. 개질용 혼합가스 중 불소 대 질소 비율 1:30으로 유지하고 불소화 처리시간을 3분으로 고정시켰을 때 불소화 압력 변화에 따른 멤브레인 표면과 표층 내부의 탄소, 산소, 불소의 원소 함량 비율을 Table 2에 비교하였다. 표피층은 SiO_2 막을 4.5 Å 정도 깎아내는 세기의 에너지로 Ar etching한 깊이의 내부 원소 함량을 조사한 것이다. PCTE 멤브레인은 Fig. 1과 같은 사슬을 이루는 고분자로서 $-(C_{16}H_{14}O_3)_n-$ 의 원자비율로 구성되어 있다. 따라서 탄소와 산소 원자비율은 계산 상 84.2:15.8 정도로 Table 2의 표면 상 원자비율인 84.8:15.2와 비슷하다. PCTE 멤브레인을 혼합가스로 0.5-1.5 bar(F_2 분압 0.016-0.048 bar) 범위에서 불소처리한 경우 표면 원자비율은 대략 C:O:F=54:21:25로 조사되었고, 이 값은 불소분압이 변하더라도 그다지 변하지 않았다. 따라서 실험조건에서 불소처리한 PCTE 멤브레인의 표면은 불소가 도입된 $-(C_{16}H_xF_zO_z)_n-$ ($y=4-5$, $z=4-5$) 같은 새로운 화학적 구조로 변한 것으로 추정된다. Ar으로 멤브레인 표면을 sputtering 하고 분석한 표피층 내부에도 표면보다

Table 2. Elemental analysis of PCTE membranes fluorinated under various pressures of the fluorinating gas

Absolute pressure of fluorination ⁽¹⁾ (bar)	Atomic ratio (C:O:F) ⁽²⁾	
	Surface	Subsurface ⁽³⁾
0	84.8 : 15.2 : 0.0	95.2 : 4.8 : 0.0
0.5	54.9 : 20.4 : 24.7	84.6 : 6.3 : 9.1
0.7	54.3 : 20.9 : 24.8	83.6 : 6.8 : 9.6
1.0	54.4 : 21.2 : 24.4	82.9 : 6.7 : 10.4
1.5	54.1 : 21.0 : 24.9	82.2 : 7.0 : 10.8

⁽¹⁾Other conditions: molar ratio of fluorinating gas $F_2:N_2=1:30$, fluorination time $t_{fluor}=3$ min.

⁽²⁾Average values with maximum deviation of ± 0.4 .

⁽³⁾Atomic ratio at the depth sputtered by the same energy as for sputtering the SiO_2 surface to the depth of 4.5 Å.

는 적지만 불소가 도입되어 있으며, 특히 불소화 압력이 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 bar로 높아짐에 따라 표피층 내부로 유입되는 불소 양은 탄소 기준으로 $C_{100}F_y$, $y=10.8, 11.5, 12.5, 13.1$ 과 같이 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 고분자 필름의 불소처리 경우[18]와 같이 불소분압이 높은 조건에서 불소화 처리를 하면 멤브레인 내부로의 불소 확산속도가 빨라짐을 알 수 있다. PCTE 멤브레인은 불소화 처리를 하면 불소가 도입된 표면과 표피층의 산소 함량이 원래보다 증가하는 현상을 보였는데, 이는 불소 도입으로 -H가 -F로 치환되면서 -CF 기가 생성되는 외에도 -COF 기가 다량 생성되었음을 의미한다[2, 5].

4. 결 론

불소(F_2)는 금속이나 Xe, Kr, N_2 등의 비활성가스보다 결합할 정도로 반응성이 큰 가스로 탄화수소계 고분자와는 상온보다 낮은 온도에서도 빠르게 반응한다. 이러한 불소 가스의 반응성을 이용하여 유기고분자 멤브레인 표면의 -CH- 결합을 -CF- 결합으로 치환시켜 표면특성의 변화를 유도하고 이에 따른 물 투과성 변화를 조사하였다. 실험에서는 불소화 반응시간을 3분으로 제한하고 반응온도는 상온을 유지하면서 불소 농도와 불소화 압력을 변화시켜 Isopore PCTE 멤브레인을 불소화 개질하였다. 질소로 희석한 불소 혼합가스로 PCTE 멤브레인을 약하게 처리하면 불소는 표면과 표피층의 -H를 일부 치환하였고, 불소화된 정도에 따라 멤브레인 표면의 친수성, 소수성이 변하였으며, 이에 따라 물 투과도도 영향을 받음을 확인하였다. 혼합가스의 불소분압이 증가함에 따라 불소는 멤브레인 속으로 깊이 침투하였으나 표면의 불소 함량은 일정하게 유지되어 멤브레인 표면은 불소를 함유하는 일정한 형태의 새로운 화학적 구조로 변한 것으로 추정되었다. 아울러, 불소가 도입된 부분에는 불소 함량이 증가함에 따라 산소 함량도 같이 증가함으로써 -CF 기 외에 -COF 기도 다량 생성된 것으로 추정되었다. 불소 대 질소 비가 1:30인 혼합가스로 1.5 bar의 압력에서 불소화하는 경우, 즉 불소분압이 0.048 bar인 조건에서 반응시킨 멤브레인이 높은 물 투과도를 나타내어 표면 불소화개질 효과가 큰 것으로 나타난 반면, 불소분압 0.08 bar 이상에서 처리된 멤브레인은 표피층에 불소가 과다하게 도입됨으로써 피막이 바삭바삭하게 변하고 물이 통과함에 따라 기공 내면이 침식되어 기공이 커지는 문제가 나타났다. 멤브레인 표면과 표피층은 약하게 불소화된 경우에는 친수성을 띠다가 불소화가 많이 진행되면 소수성으로 변하였다. 물리적 구조변화가 없을 정도로 불소화되고 표면이 소수성을 띄게 된 멤브레인에서 물 투과도가 증가하는 현상은 기공 표면이 소수성을 띠수록 slip 경계조건에 근접하여 물 흐름이 원활해지는 원리에 의한 것으로 해석되었다.

감 사

본 연구는 한국과학기술연구원이 지원하는 기관고유사업 중 “합불소 가스 제조와 응용” 연구의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사합니다.

참고문헌

1. Eberhard, A. N. and Belfort, G., “Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membranes and Fouling by BSA Solutions,” *J. Membr. Sci.*, **133**, 57-72(1997).
2. Kharitonov, A. P., “Practical Applications of the Direct Fluorination

- of Polymers,” *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123-127(2000).
3. Carsten, P. A. B., Marais, S. A. and Thompson, C. J., “Improved and Novel Surface Fluorinated Products,” *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97-107(2000).
4. du Toit, F. J., Sanderson, R. D., Engelbrecht, W. J. and Wagener, J. B., “The Effect of Surface Fluorination on the Wettability of High Density Polyethylene,” *J. Fluor. Chem.*, **74**, 43-48(1995).
5. du Toit, F. J. and Sanderson, R. D., “Surface Fluorination of Polypropylene 1. Characterization of Surface Properties,” *J. Fluor. Chem.*, **98**, 107-114(1999).
6. Le Roux, J. D., Paul, D. R., Kampa, J. and Lagow, R. J., “Modification of Asymmetric Polysulfone Membrane by Mild Surface Fluorination, Part I. Transport Properties,” *J. Membr. Sci.*, **94**, 121-141(1994).
7. Le Roux, J. D., Paul, D. R., Arendt, M., Yuan, Y. and Cabasso, I., “Modification of Asymmetric Polysulfone Membrane by Mild Surface Fluorination. Part II. Characterization of the Fluorinated Surface,” *J. Membr. Sci.*, **94**, 143-162(1994).
8. Lagow, R. J., Margrave, J. L., Shimp, L. A., Lam, D. K. and Badour, R. F., “The Direct Fluorination of Polymers and the Synthesis of Poly (Carbon Monofluoride) in Fluorine Plasma,” *Polymer Science Tech.*, **5A**, 355-372(1974).
9. Le Roux, J. D., Teplyakov, V. V. and Paul, D. R., “Gas Transport-properties of Surface Fluorinated Poly (Vinyltrimethylsilane) Films and Composite Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **90**, 55-68(1994).
10. Le Roux, J. D., Paul, D. R., Kampa, J. and Lagow, R. J., “Surface Fluorination of Poly (Phenylene Oxide) Composite Membranes. Part I. Transport Properties,” *J. Membr. Sci.*, **90**, 21-35(1994).
11. Le Roux, J. D., Paul, D. R., Arendt, M. F., Yuan, Y. and Cabasso, I., “Surface Fluorination of Poly (Phenylene Oxide) Composite Membranes. Part II. Characterization of the Fluorinated Layer,” *J. Membr. Sci.*, **90**, 37-53(1994).
12. Mohr, J. M., Paul, D. R., Mlsna, T. E. and Lagow, R. J., “Surface Fluorination of Composite Membranes, Part I. Transport Properties,” *J. Membr. Sci.*, **55**, 131-148(1991).
13. Mohr, J. M., Paul, D. R., Taru, Y., Mlsna, T. and Lagow, R. J., “Surface Fluorination of Composite Membranes, Part II. Characterization of the Fluorinated Layer,” *J. Membr. Sci.*, **55**, 149-171(1991).
14. Park, J. H., Lee, K. W., Hwang, T. S., Lee, J. W. and Oh, W. J., “Hydrophilic Modification of Polypropylene Microfiltration Membrane by Radiation-Induced Graft Polymerization and Water Permeability,” *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 954-959(1999).
15. Bottino, A., Capannelli, G., Monticelli, O. and Piaggio, P., “Poly (Vinylidene Fluoride) with Improved Functionalization for Membrane Production,” *J. Membr. Sci.*, **166**, 23-29(2000).
16. Yang, J. and Kwok, D. Y., “Effect of Liquid Slip in Electrokinetic Parallel-Plate Microchannel Flow,” *J. colloid and Interface Sci.*, 225-233 (2002).
17. Yang, J. and Kwok, D. Y., “Microfluid Flow in Circular Microchannel with Electrokinetic Effect and Navier’s Slip Condition,” *Langmuir*, **19**, 1047-1053(2003).
18. Hara, N., Fukumoto, H. and Watanabe, M., “In-situ Kinetic Studies on Direct Fluorination of Tin Polyethylene Films with OCM,” *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **68**, 1232-1238(1995).