

유동층 반응기에서 고분자 입자의 산소 플라즈마 표면 개질 - 고밀도 폴리에틸렌 입자 표면의 기능성화 -

박성희 · 김상돈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 6월 14일 접수, 1996년 11월 20일 채택)

Oxygen Plasma Surface Modification of Polymer Powder in a Fluidized Bed Reactor - Functionalization of HDPE Powder Surface -

Soung Hee Park and Sang-Don Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 14 June 1996; accepted 20 November 1996)

요 약

유동층 반응기에서 고분자 입자의 표면 성질을 개질하기 위해 반응기내에 산소 플라즈마를 형성하여 플라즈마내의 활성종에 의해 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 입자의 벌크성질의 변화는 없이 입자의 최외각 층에 산소기능기들을 형성시켰다. 플라즈마 처리된 입자 표면에 형성된 기능기들은 ESCA 측정과 FTIR 분석으로부터 카르보닐기(C=O)와 카복실기(C(O)O-)임을 알 수 있다. 또한, 유동층 반응기에서 플라즈마 처리된 폴리에틸렌 입자의 기능기 형성에 미치는 조압 변수의 영향을 결정하였다. 산소 플라즈마 처리된 HDPE 입자 표면상에 산소기능기들의 세기는 처리시간의 증가에 따라 증가하다 일정해진다. HDPE 입자들의 산소기능기들의 형성과 IR 흡수비는 rf 파워 증가에 따라 증가한다. 그러나, 산소 유량의 증가에 따라서는 감소하게 된다. 플라즈마 처리된 HDPE 입자 표면상의 산소들은 복합 매개 변수, [(W/FM)t]가 약 6,000 GJ·s/kg까지 증가한다.

Abstract—To modify the surface properties of fine powders, polymer powders have been oxidized by the active species in an oxygen plasma. A plasma surface modification of polymer powders has been carried out in a fluidized bed reactor. The oxygen functionalities of carbonyl and carboxyl group[C=O, C(O)O-] are formed at the outermost layer of high density polyethylene(HDPE) powder by the oxygen plasma modification without change of bulk property. The effects of operation parameters on the functionalities of the plasma treated high density polyethylene powders have been determined in a fluidized bed reactor. The intensity of oxygen functionalities on the surface of plasma treated HDPE powder increases with increasing treatment time but it remains constant with further treatment time. The oxygen components of plasma treated powder increases linearly with radio frequency power but decreases with oxygen flow rate. Also, the oxygen component increases with increasing the composite parameter, [(W/FM)t], as the total plasma energy up to 6,000 GJ·s/kg.

Key words: Fluidized Bed, Plasma, Surface Modification, Powder

1. 서 론

고분자 물질의 표면 성질을 변화시키는데 광범위하게 사용되는 순수 산소 플라즈마는 양이온, 음이온, 원자들, 오존, 준안정상태의 원자 산소 및 분자 산소 그리고 전자 등을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다[1-3]. 표면 개질은 이들 플라즈마 활성종들과 고분자 표면 간의 상호작용의 결과이다[4].

그 동안 표면개질에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으나 대부분 필름이나 파이버형태의 물질에 관한 연구에 한정되어 왔다[4, 5]. 그러나, 최근 입자형태의 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-

8]. 복사기에 있어 양질의 복사를 얻기 위해 표면 개질에 의해 토너(카본블랙 입자)와 캐리어(magnetite 입자)의 정전기를 조절하는 연구[6], PVC/PET 복합물체에 있어서 PET 입자와 PVC 입자들간의 compatibility 정도를 증가시키고자 표면을 개질하는데 플라즈마 표면개질법을 이용하였다[7]. Poiré 등[8]은 플라즈마로 카본 그래놀을 처리하여 독기체나 증기 흡착능력에는 최소한의 영향을 미치면서 카본의 표면에 수분의 흡착에 의한 포화를 방지하기 위해 표면을 소수적 성질을 갖도록 하였다. 플라즈마 표면개질에 있어서 플라즈마와 고체간의 접촉이 중요한 인자가 된다. 플라즈마와 미접촉 부분은 결코 개질되지 못하기 때문이다. 따라서 기존의 반응기들 즉, barrel-

jar형태의 반응기는 고체 혼합이 없기 때문에 입자의 플라즈마 표면 개질에는 적당하지 못하다. 이러한 미세 입자들을 다루기 위한 반응기로써 유동층 반응기에 대한 연구가 그동안 많이 이루어져 왔다[9]. 특히 유동층 반응기는 기체와 입자간의 혼합특성이 우수하다[10, 11]. 따라서 플라즈마 유동층 반응기는 입자들과 반응기체간의 혼합을 증진시키는 관계로 반응속도와 처리되는 표면의 일관성을 향상시킬 수 있다[12].

플라즈마 표면 개질에 있어서, 처리시간, 기체 유량과 rf 파워 등과 같은 조업변수들이 표면 개질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[13, 14]. Shi 등[15]은 HDPE의 많은 구조적 성향을 갖고 있는 것으로 알려진 hexatriacontane($C_{36}H_{74}$)의 모델표면상의 기능화상에 플라즈마 변수들의 영향을 보고하였다. 그리고 플라즈마 표면 개질 공정에 있어서 복합 매개변수(W/FM)는 기체 단위 질량당 전체 에너지를 나타내는데 사용되어 왔다. 여기서 W, F, M 그리고 t는 각각 rf 파워, 기체의 유량, 기체의 분자량 그리고 처리시간이다. 이 파라미터는 산소와 개질하고자 하는 고체입자간의 반응에 의해 유입 에너지의 대부분이 소모되기 때문에 입자의 표면 성질을 표현하는데 이용될 수 있다. 따라서 이 파라미터는 플라즈마 표면 반응을 조정하는 주 인자로 쓸 수 있다.

본 연구의 목적은 유동층 반응기에서 고분자 입자와 산소 플라즈마의 활성종들과 반응에 의한 입자의 표면에 산소기능기들을 형성시키고 개질된 입자의 표면에 생성된 기능기들의 형성에 있어 처리시간, 플라즈마 파워, 반응기체 유량과 같은 조업변수들과 복합 매개변수(W/FM)의 영향을 결정하는 것이다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 고분자 입자의 플라즈마 표면개질을 위한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 표면 개질을 위한 유동층 반응기 시스템은 크게 4부분으로 이루어진다; 유동층 반응기 부분, 기체 유입 부분, 진공 시스템 부분 그리고 플라즈마 매칭 시스템 부분. 직경 38 mm, 높이 0.8 m인 플라즈마 유동층 반응기를 제작하였으며 총 물질로는 평균 입경이 0.23 mm인 고밀도 폴리에틸렌 고분자(HDPE) 입자를 사용하였다. 충전된 입자들은 주탑과 분배 박스 사이에 위치한 기체 분배판으로 받쳐진다. 기체는 기체 실린더로부터 기체 정압기를 이용하여 일정 압력을 유지하고 질량 유량 조절기(mass flow controller)를 사용하여 유량을 측정 조절한다. 또한 유동층내의 일정한 감압상태를 유지하기 위해 진공펌프를 이용하고 압력은 분배판 50 mm 밑과 0.85 m 위에 진공용 압력 계기를 설치하여 측정한다. 그리고 층으로부터 비산되는 입자들은 입자트랩을 설

치하여 제거한다. 유동층 반응기내에 플라즈마를 생성시키기 위해 플라즈마 생성기를 사용하고 이를 분배판으로부터 50 mm 위에 유도 결합형 전극(inductively coupled electrode)과 임피던스 매칭(impedance matching)을 위해 자동 임피던스 매칭 네트워크(auto impedance matching network)를 연결하여 플라즈마를 반응기내에 생성시켰다.

전형적인 고분자 입자의 플라즈마 표면 개질 실험은 다음과 같이 실행한다. 먼저 진공 오븐에서 건조를 시킨 고분자 입자를 일정량 반응기내에 일정량 충전시키고 진공 펌프로 30분간 진공을 걸어 약 1.33 Pa까지 진공을 건다. 이후 일정 압력을 유지하면서 원하는 유량을 질량 유량 조절기를 이용하여 분배판으로부터 유입시키고 반응기와 유입 라인에 남아 있을지도 모르는 기체들을 제거하기 위해 10분여 동안 반응기체를 흘린다. 플라즈마 생성기로 플라즈마 파워를 조절하여 플라즈마를 생성시켜 여러 처리시간 동안 실험한다. 본 연구에서는 133 Pa 감압상태의 유동층 반응기에서 50-200 W의 rf 플라즈마 파워, 15-28 sccm의 기체 유량 그리고 1-13시간의 처리시간 동안 실험을 수행하였다.

고분자 표면의 기능성을 결정하기 위해 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy) 측정법과 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis) 측정법을 사용하였다. 플라즈마 처리된 입자의 IR 스펙트럼은 diffuse reflector를 갖은 Bomem사의 FTIR 스펙트로미터를 이용하였고 이때 스펙트럼의 해상도는 2 cm^{-1} 이고 각 시료마다 1000 scan으로 기록하여 스펙트럼을 얻었다. IR 흡수비는 플라즈마 처리된 입자의 기능성 척도로써 산소기능기에 관련된 흡수를 사용한다[16]. 플라즈마 중합법에서는 이미 여러 연구자들에 의해 FTIR 스펙트럼에 플라즈마 변수의 영향이 보고되었다[17, 18]. 또한 플라즈마 처리에 의한 입자의 표면 성질 변화와 기능기들의 모습을 ESCA 측정으로 알 수 있다. 플라즈마 처리된 HDPE 입자의 ESCA 스펙트럼은 $\text{El K}\alpha$ 광전자를 사용하는 EG Scientific사의 ESCALAB MKII 스펙트로미터로부터 얻었다. 이때 양극 전위는 15 kV이고 전류는 20 mA 그리고 분석 챔버의 기저 압력은 5×10^{-10} Pa이다. 또한 core level들에 대한 감도 계수는 각각 $S(\text{C}_{1s})=1.00$, $S(\text{N}_{1s})=1.68$ 그리고 $S(\text{O}_{1s})=2.64$ 이다. ESCA 스펙트럼으로부터 시료 표면의 원자 조성을 정량적으로 얻을 수 있으며 특히 탄소 피크를 비선형 반복 곡선 적합법(nonlinear least-squares curve fitting)을 이용하여 탄소 원자들의 결합상태에 관한 자세한 정보를 얻을 수 있다[19]. 그리고 산소 플라즈마 처리된 고분자 입자의 열적 성질의 변화를 보기 위해 자동 영점 조정기능(auto scanning zero)이 있는 Perkin Elmer사의 DSC(Differential scanning calorimeter)를 사용하였다. 분석식 300-600 K 온도 범위에 걸쳐 10 K/min의 스캔속도로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

화학처리법 등과 같은 표면 개질법보다 플라즈마 표면 개질법의 우수한 장점 중 하나가 개질코자 하는 시료의 벌크 성질에는 영향없이 표면만을 개질할 수 있는 것이다. Table 1은 산소 플라즈마로 처

Table 1. Bulk(thermal) properties of oxygen plasma-treated HDPE powders in the fluidized bed reactor

Experiment conditions	Melting temperature	Crystallinity	Heat of fusion
HDPE Control	131 °C	63 %	178 J/g
150 W, 15 sccm, 1 h	130 °C	64 %	180 J/g
150 W, 15 sccm, 3 h	130 °C	64 %	178 J/g
150 W, 15 sccm, 6 h	130 °C	63 %	176 J/g
50 W, 17 sccm, 3 h	131 °C	64 %	180 J/g

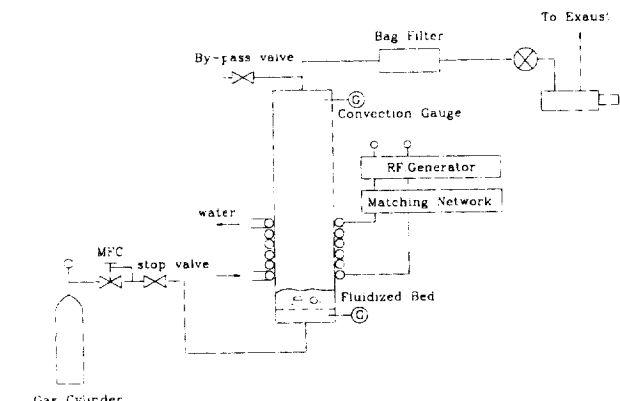


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for plasma surface modification of polymer powder in a fluidized bed reactor.

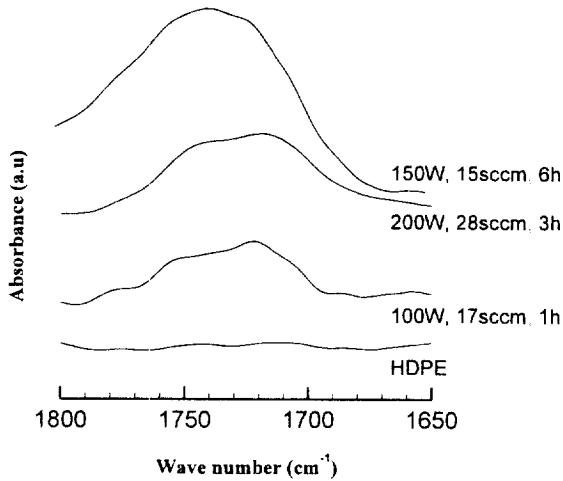


Fig. 2. Typical FTIR spectra of the O₂ plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

리한 HDPE 입자의 DSC 결과를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 처리한 입자의 결정화도와 용융점에 아무런 변화가 보이지 않으며 이는 표면개질로 인한 어떠한 열적 성질의 변화가 없음을 나타내는 것이다.

유동층 반응기에서 여러 조업조건에 따라 산소 플라즈마 처리된 HDPE 입자의 FTIR 흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 산소 플라즈마 처리된 HDPE 입자의 IR 흡수 피크는 처리하지 않은 것과 비슷한 흡수 피크를 보이나 카르보닐기, 카르복실기 그리고 알데히드 그룹들의 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 진동에 기인된 산소 기능기들이 1690-1750 cm^{-1} 범위에서 새로운 흡수 피크가 나타난다. 이것은 유동층 반응기에서 산소 플라즈마 처리한 HDPE 입자에 산소 기능기가 형성되었음을 보여주는 것이다. 또한, 그림에서 보는 바와 같이 여러 플라즈마 변수(처리시간, if 파워, 유량)에 따라 그 IR 흡수 피크의 세기가 변화함을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 처리된 표면들의 기능성 정도 척도로써 사용이 가능하다[20]. 표면 화학상에 플라즈마 변수들의 영향을 IR 흡수비로써 결정할 수 있다. CH_2 에 의한 720 cm^{-1} 에서 IR 흡수 피크를 IR 흡수비의 기준으로 사용하며 플라즈마 처리된 입자의 산소 기능성 척도로는 1690-1750 cm^{-1} 영역을 사용한다.

산소 플라즈마 처리하기 전과 후의 HDPE 입자의 ESCA survey scan 스펙트럼(0-1400 eV)을 Fig. 3에 나타내었다. 만약 탄소, 질소, 그리고 산소 원자가 표면에 존재한다면 ESCA survey scan 스펙트럼의 core level 피크들은 각각 285, 403 그리고 532 eV에 나타나고 Auger 피크들은 각각 976, 1108 그리고 1228 eV에 나타나게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 산소 플라즈마로 처리하지 않은 HDPE 입자의 경우 표면이 오직 탄소 원소로만 구성되어져 있기 때문에 오직 탄소 원소 피크만 나타난다. 그러나 플라즈마 처리한 HDPE 입자의 경우 표면에 산화가 진행되므로 해서 생성된 산소 원자로 인해 532 eV와 976 eV에 새로운 피크가 나타났다. 이것으로부터 유동층 반응기에서 HDPE 입자를 산소 플라즈마로 처리하여 입자표면에 산소 원자가 유입됨을 알 수 있다. 또한 C_{1s} 에 대한 전형적인 고해상도 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 고해상도 모드에서 ESCA 스펙트럼은 탄소 원자들의 화학적 환경의 변화에 의한 결과로 C_{1s} 피크의 이동을 보여준다. 플라즈마 처리하지 않은 입자의 경우 C_{1s} 스펙트럼은 매끈하며 상대적으로 대칭적 모습을 보여주며 이 스펙트럼으로부터 각각 CH_2 와 $\text{C}=\text{O}$ 기능기 그룹으로 할당되는 주 요소와 한 개의 작은 요소로 분리할 수 있다. 산소 플라즈마 처리한 HDPE 입자의 C_{1s} 스펙트럼은 주 피크와 두 개의 작은 피크로 분리할 수 있다. 즉 이들

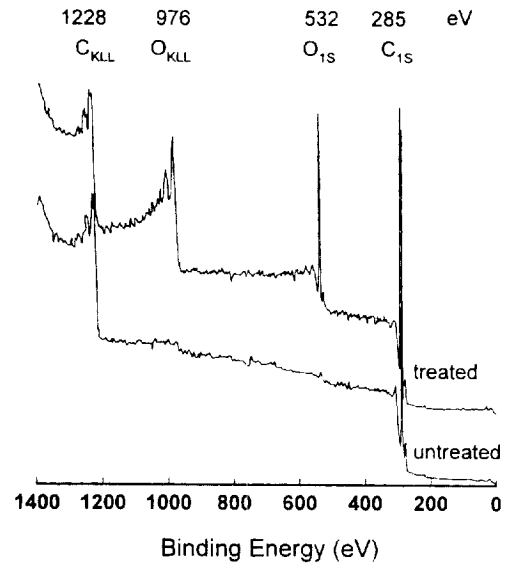


Fig. 3. Typical ESCA survey scan spectra of (A) untreated and (B) oxygen plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

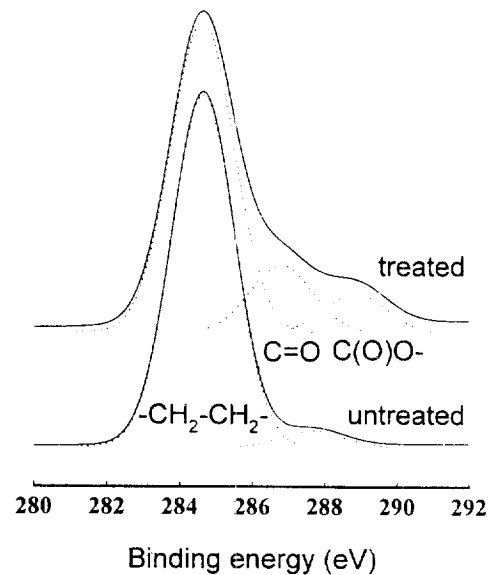


Fig. 4. Typical C_{1s} spectra with deconvolution of oxygen plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

피크들은 285($-\text{CH}_2-$), 286.7($\text{C}=\text{O}$) 그리고 288.8 eV [$\text{C}(\text{O})\text{O}-$]이다. 이 디컨볼루션 피크들은 Inagaki 등[21]의 결과와 비교하여 얻었다. Colub와 Corima[22]은 폴리에틸렌 필름의 ESCA 스펙트럼으로부터 $\text{C}-\text{O}$ (286.1-286.5 eV), $\text{C}=\text{O}$ (287.6-287.8 eV) 그리고 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ (289.2 eV) 그룹을 갖는 산소 기능기들의 형성을 보고하였다. 이와 비슷하게 본 연구의 유동층 반응기에서도 산소 플라즈마로 처리한 폴리에틸렌 입자도 비슷한 ESCA 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 이는 유동층 반응기에서 산소 플라즈마로 처리한 HDPE 입자의 최외각 층에 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 같은 산소 기능기가 형성됨을 의미한다. 그리고 이런 산소기능기들의 세기는 여러 플라즈마 변수(처리시간, 파워, 유량)에 따라 탄소 원자들의 화학적 환경 변화에 따라 변한다.

산소 플라즈마 처리된 입자의 IR 흡수비에 처리시간의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 그 처리된 입자의 IR 흡수비는 처리시간의 증

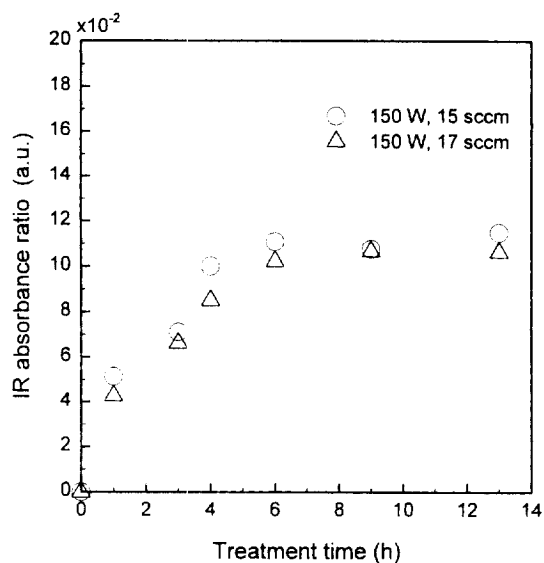


Fig. 5. Effect of treatment time on IR absorbance ratio of O_2 plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

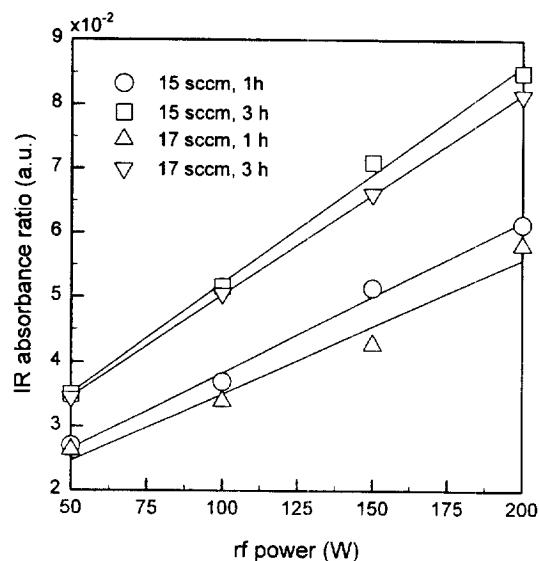


Fig. 7. Effect of rf power on IR absorbance ratio of oxygen plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

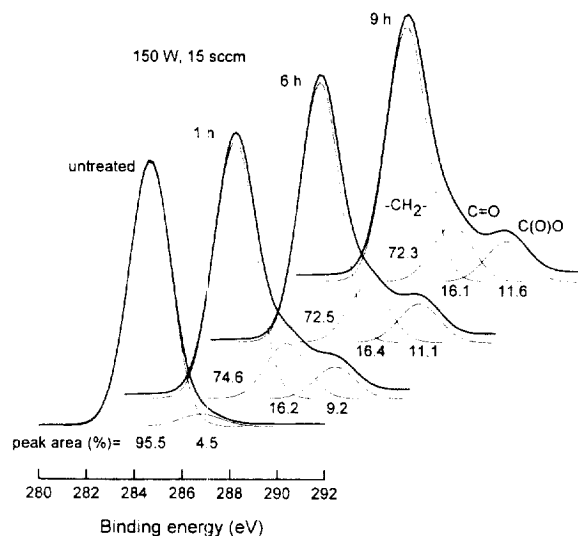


Fig. 6. The C_{1s} spectra of O_2 plasma-treated HDPE powders with variation of treatment time.

가에 따라 표면에 산소 기능기들의 형성으로 인해 증가하고나서 일정해진다. 처리시간에 따라 C_{1s} 스펙트럼은 더욱 비대칭적으로 되고 꼬리부분이 두꺼워진다(Fig. 6). 이는 처리시간의 증가로 플라즈마 처리된 HDPE 입자의 표면에 산소 기능기 형성을 가리킨다. 특히, 그 스펙트럼은 CH_3 , CO와 COO 기능기로 이루어졌는데 처리시간의 증가에 따라서 CO 기능기의 농도가 플라즈마내에서 생성된 여러 활성이 높은 산소 기능기들과의 반응으로 4.5에서 16.4%까지 급격히 증가하며 또한 COO 기능기는 ESCA 표본 깊이내의 전체 탄소 요소에 대해서 11.6%까지 증가한다. 그러나, 앞선 IR 흡수비의 경우에서처럼 시간의 증가에 대해서 결국에는 일정해진다. HDPE 표면과 산소 플라즈마내의 활성종간의 상호작용은 입자 표면에 기능기들을 생성시킨다. 그리하여 그 HDPE 표면의 산소 기능기들은 처리시간의 증가에 따라 증가한다. 플라즈마 표면 개질 공정에 있어 두 공정들이 동시에 발생한다고 알려져 있다[5,23]. 그 첫째로 플라즈마내의 반응종들과 샘플 표면의 원자들과의 조합에 의한 표면 반응 및

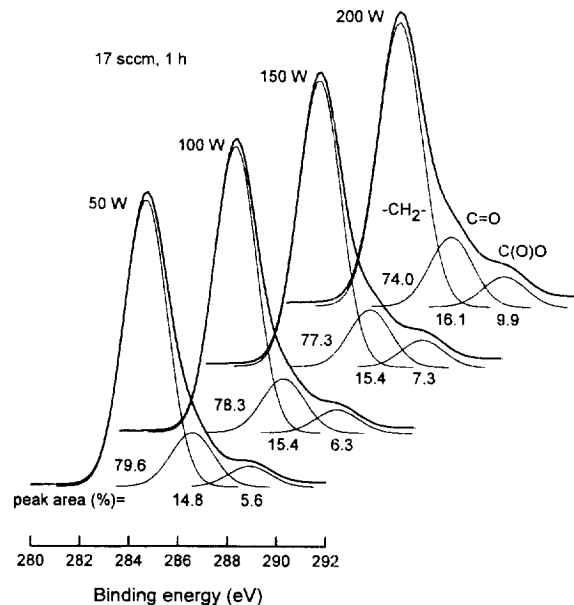


Fig. 8. The C_{1s} spectra of oxygen plasma-treated HDPE powders with variation of rf power.

증착 공정과 두 번째 공정은 플라즈마내의 원자 산소(atomic oxygen)와 기질 표면의 탄소 원자간의 반응을 통해 휘발성 반응 생성물들을 만드는 ablation 또는 식각 공정이다. 이들 두 공정들간의 균형은 실험 파라미터들에 좌우되며 반응시간에 따라 정상 상태에 도달한다. 그러므로, 플라즈마 처리된 고분자 입자의 표면의 산소 기능기들이 처리시간의 증가에 따라 증가하고나서 일정해짐을 알 수 있다.

Fig. 7에 플라즈마 처리된 고밀도 폴리에틸렌 입자의 IR 흡수비에 rf 파워의 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 rf 파워의 증가에 따라 산소 기능기들을 더욱 많이 갖고 있어서 IR 흡수비는 증가한다. 주어진 산소 유량과 처리시간(17 sccm, 1 h) 하에서 C_{1s} 스펙트럼은 rf 파워의 증가에 따라 두터운 꼬리부분을 갖게 된다(Fig. 8). 또한 플라즈마 처리된 HDPE 입자들의 표면에 산소 기능기들[C=

O, C(O)O-]이 rf 파워 증가에 따라 증가한다. CO 기능기의 농도는 14.8에서 16.1%까지 증가하고 COO 기능기는 5.6에서 9.9%까지 증가한다. rf 파워의 증가는 플라즈마내의 전자 에너지와 그 밀도를 증가시키고 반응성이 높은 입자들을 더욱 활동적이게 한다. 플라즈마 파워의 증가에 따라 활성종들의 수가 증가하고 그 결과로 개질의 반응 속도도 증가하게 된다. 그러므로, 유동층 반응기에서 산소 플라즈마 처리된 HDPE 입자들의 표면에 생성되는 산소 기능기들은 rf 파워에 따라 직선적으로 증가한다.

플라즈마 처리된 HDPE 입자의 IR 흡수비와 산소기능기들의 세기에 대한 산소 유량의 영향을 Fig. 9, 10에 나타내었다. IR 흡수비와 주어진 rf 파워와 처리시간하에서 산소 기능기들[C=O, C(O)O-]은 산소 유량의 증가에 따라 감소한다. 왜냐하면 유량증가에 따라 HDPE 입자 표면이 산소기능기를 덜 형성하기 때문이다. 산소유량의 변화는 플라즈마내의 전자에너지와 전자 밀도뿐만 아니라 활성

종의 체류시간을 변화시킬 수 있다. 그래서 플라즈마내의 반응종의 체류시간은 산소 유량 증가에 따라 OH·같은 반응종의 제거가 빨리 일어나는 것과 원자 산소의 농도 감소를 일으키는 결과를 낳아 감소한다. 결국, 반응종과 고분자 입자 표면간의 표면 반응이 덜 일어나게 되며 그 입자 표면은 산소 기능기들을 덜 갖게 된다.

복합 매개변수는 표면 처리상에 전체 에너지 유입의 효과를 보기에는 좋은 척도이기 때문에 얻어진 IR 흡수비 그리고 산소 기능기들을 복합 매개변수의 함수로 Fig. 11, 12에 나타내었다. O/C 원자비와 IR 흡수비는 약 6,000 GJ·s/kg까지 복합 매개변수 증가에 따라 증가한 후 일정하게 된다. 플라즈마 표면 개질 공정에 있어서 표면은 여

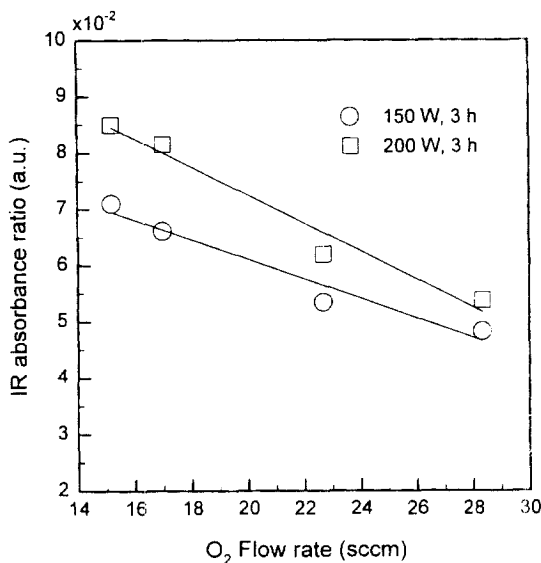


Fig. 9. Effect of flow rate on IR absorbance ratio of oxygen plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

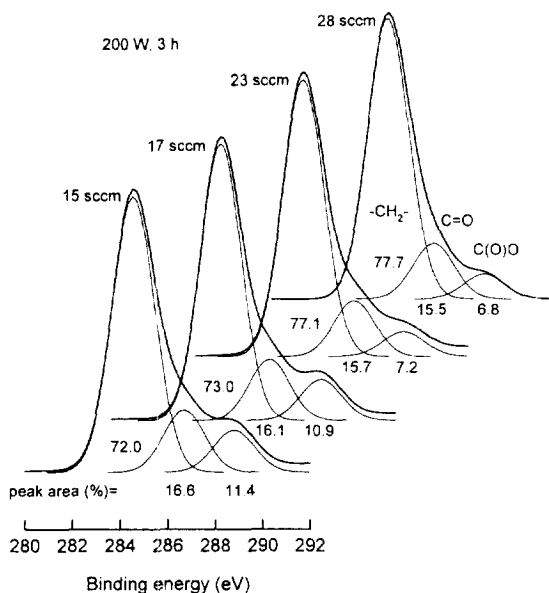


Fig. 10. The C_{1s} spectra of oxygen plasma-treated HDPE powders with variation of O_2 flow rate.

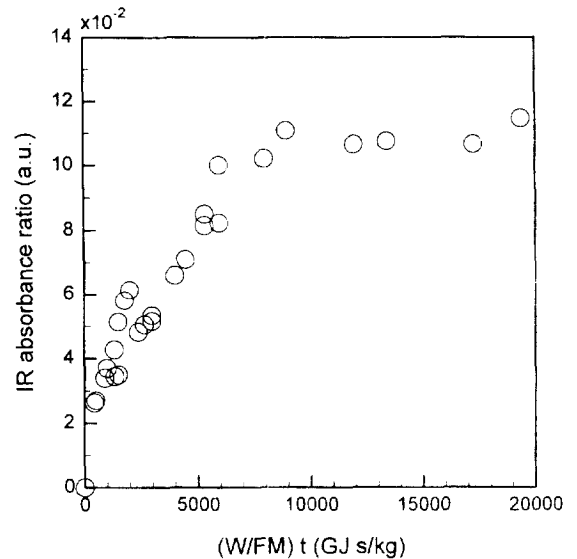


Fig. 11. Effect of composite parameter, $(W/FM)t$, on IR absorbance ratio of oxygen plasma-treated HDPE powders in a fluidized bed reactor.

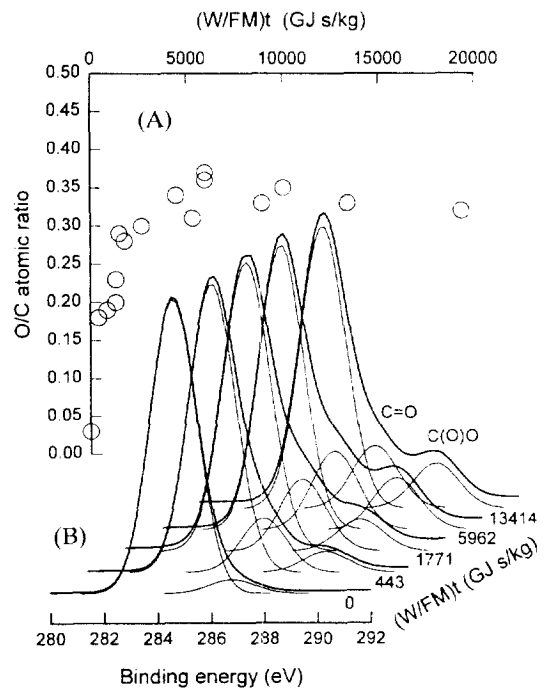


Fig. 12. The C_{1s} spectra of oxygen plasma-treated HDPE powders with variation of the composite parameter, $(W/FM)t$.

러 반응들의 조합의 결과에 의해 개질되므로 표면상에서 이들 반응들이 얼마나 많이 진행되는가에 의존하게 된다. 복합 매개변수[(W/FM)]는 그 플라즈마내에서 일어나는 모든 반응들에 대한 전체 에너지 유입량이다. 플라즈마 공정에는 표면 반응/증착 공정과 탈착/식각 공정이 있다. 플라즈마 표면 처리가 낮은 복합 매개변수에서 조업하면 표면 반응/증착공정은 탈착/식각 공정보다 주도적이게 되며 반응들은 표면에서 좋은 개질을 위해 완벽하게 진행되지는 않는다. 이와는 달리 플라즈마 표면 처리가 너무 높은 복합 매개변수값에서 조업되게 되면 탈착공정이 표면 반응/증착 공정보다 주도적이어서 탈착/식각 또는 너무 많은 불필요한 반응들이 일어나게 된다. 그리고 이들 두 공정의 균형의 결과로 표면 개질의 정도가 일정하게 된다[24].

4. 결 론

유동층 반응기에서 산소 플라즈마 처리에 의해 벌크성질에는 변화없이 HDPE 입자 표면에 산소 기능기들을 유입시켰다. 플라즈마 처리된 입자의 기능기들은 ESCA 스펙트럼들과 IR 흡수 측정으로부터 카르보닐기(C=O)와 카르복실기[C(O)O-]임을 알 수 있다. 플라즈마 처리된 HDPE 입자 표면에 산소기능기들의 세기는 처리시간의 증가에 따라 증가하다 일정해진다. HDPE 입자들의 산소기능기들의 형성과 IR 흡수비는 rf 파워 증가에 따라 증가한다. 그러나, 산소 유량의 증가에 따라서는 감소하게 된다. 플라즈마 처리된 HDPE 입자 표면상의 산소 성분들은 복합 매개 변수가 약 6,000 GJ·s/kg까지 증가한다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구과제(951-1107-004-02) 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Clark, D. T. and Dilks, A. J.: *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 957(1979).
2. Gao, S. and Zeng, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2065(1993).
3. Hollahan, J. R. and Bell, A. T.: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", John Wiley & Sons, New York(1974).
4. Boenig, H. V.: "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology". Technomic Pub., Lancaster(1988).

5. Yasuda, H.: "Plasma Polymerization", Academic Press, New York (1985).
6. Inagaki, N., Tasaka, S. and Ishii, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1433(1993).
7. Akovali, G. and Aslan, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1747(1993).
8. Poiré, E., Elemborg-Sapieha, J. E., Martinu, L., Wertheimer, M. R., Liang, S., Barton, S. S. and Macdonald, J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **54**, 185(1994).
9. Kim, S. D. and Kang, Y.: *Encyclopedia of Fluid Mechanics(Dispersed Phase Characteristics in Three Phase Fluidized Beds)*, Ed. by Cheremisinoff, N. P., Gulf Pub. Co., N. J., Ch. 37, 845(1996).
10. Lee, G. S. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. J.*, **44**, 1(1990).
11. Lee, G. S., Kim, S. D. and Baird, M. H. I.: *Chem. Eng. J.*, **47**, 47(1991).
12. Morooka, S., Okubo, T. and Kusakabe, K.: *Powder Technol.*, **63**, 105(1990).
13. Clark, D. T. and Feast, W. J.: "Polymer Surfaces", John Wiley & Sons, Chichester(1978).
14. Wu, S.: "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York(1992).
15. Shi, M. K., Christoud, J., Holl, Y. and Clouet, F.: *J.M.S-Pure Appl. Chem.*, **A30**(2 & 3), 219(1993).
16. Burfield, D. R. and Loi, P. S. T.: *Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization*. In: Keii, T. and Soga, K.(eds.), Kodansha Ltd., Tokyo(1985).
17. Gazicki, M., Wrobel, A. M. and Kryszewski, M.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **38**, 1(1984).
18. Radeva, E., Tsankov, D., Bobeev, K. and Spassov, L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 165(1993).
19. Briggs, D. and Seah, M. P.: "Practical Surface Analysis", John Wiley & Sons, New York(1983).
20. Kondyurin, A. V.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1417(1993).
21. Inagaki, N., Tasaka, S. and Abe, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 595 (1992).
22. Golub, M. A. and Cormia, R. D.: *Polymer*, **30**, 1576(1989).
23. Yasuda, T., Gazicki, M. and Yasuda, H.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **38**, 201(1984).
24. Iriyama, Y. and Yasuda, H.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **42**, 97(1988).