

감압 상태 순환유동층 반응기에서 플라즈마 그래프팅에 의한 미세입자 표면 개질

박성희[†]

우석대학교 에너지공학과
55338 충청북도 진천군 진천읍 대학로 66
(2014년 12월 9일 접수, 2014년 12월 15일 수정본 접수, 2014년 12월 15일 채택)

Surface Modification of Fine Particle by Plasma Grafting in a Circulating Fluidized Bed Reactor under Reduced Pressure

Sounghie Park[†]

Department of Energy Engineering, Woosuk University, 66 University-ro, Jincheon-eup, Jincheon-gun, Chungchungbuk-do 55338 Korea
(Received 9 December 2014; Received in revised form 15 December 2014; accepted 15 December 2014)

요 약

미세입자의 플라즈마 표면 개질을 감압상태하의 순환유동층 반응기에서 수행하였다. 플라즈마에 의해 처리된 폴리스타이렌 입자는 폴리에틸렌글리콜로 표면에 그래프팅하였다. 표면 개질 전 입자와 플라즈마 처리된 입자 그리고 그래프팅된 입자의 특성은 각각 DPPH 방법, FTIR, SEM 그리고 접촉각 측정으로 분석하였다. 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자의 표면에 과산화물이 잘 형성되었다. 또한, 폴리에틸렌글리콜의 그래프팅 중합에 의해 플라즈마 처리된 입자 표면에 그래프팅이 잘 분산되었다. 따라서 감압상태의 순환 유동층 반응기에서 플라즈마 처리에 의한 PEG-g-PS 입자를 성공적으로 형성할 수 있었다.

Abstract – A plasma surface modification of powders has been carried out in a circulating fluidized bed reactor under reduced pressure. Polystyrene (PS) particles treated by plasma are grafted with polyethylene glycol (PEG) on the surface. The virgin, plasma-treated and grafted powders were characterized by DPPH method, FTIR, SEM and contact angle meter. The plasma-treated PS powders have well formed peroxide on the surface. By PEG grafting polymerization, PEG is well grafted and dispersed on the surface of the plasma-treated PS powders. The PEG-g-PS particle was successfully synthesized using the plasma circulating fluidized bed reactor under reduced pressure.

Key words: Plasma, Surface Modification, Circulating Fluidized Bed, Polystyrene, Polyethylene Glycol, Grafting

1. 서 론

입자상 물질 표면에 특별한 관능기를 도입시켜 표면 성질을 개질하는 기술은 생의학, 화장품, 제약산업 그리고 고분자 물질 분야 등에 유용한 응용을 제공할 수 있다. 표면 개질에 있어 기본적으로 두 접근법이 있다: 습식법[1-4] 그리고 플라즈마 또는 방사선 처리와 같은 건식법[5-12]. 습식법은 세척과 건조와 같은 부가적인 공정이 필요하며 불균일한 표면 개질의 결과를 야기하기도 한다. 플라즈마를 이용한 표면 개질은 시료 벌크 성질은 유지한 채 그 효과가 시료 물질의 표면층에 한정하여 표면 성질을 개질시킬 수 있다. 또한 고분자와 같은 재료는 낮은 공정 온도가 요구되는데 플라즈마 공정이 이 점을

만족시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한 기존의 처리 방법에 비하여 처리 시간도 짧고 표면의 균질성도 우수하며 공해유발 요인이 없는 환경 청정 공정 기술의 특징을 가짐으로서 청정공정이다[5]. 그러나 현재까지 개발된 많은 플라즈마 처리를 위한 반응기들은 대부분 필름형태의 물질에 적당하고[13] 오직 몇몇의 반응기에서만 입자형태의 물질 표면을 개질할 수 있었다[8,14-19]. 판상이나 섬유 형태의 경우에 있어서는 플라즈마와 대상체간의 접촉이 이차원적인 접촉으로도 개질하고자 하는 표면에 기능기를 도입할 수 있으나, 미세입자의 경우에 있어서는 고정층 형태로 반응을 진행시킬 경우 입자들 간의 위치적 간섭효과로 입자층의 최외각 층만이 플라즈마와 접촉할 수 있게 되어 표면 개질이 한정되게 된다. 입자 형태의 경우 기존의 필름형태에 적용되는 반응기를 사용할 수 없기 때문에 입자에 적용할 수 있는 새로운 반응기가 필요하다. 입자를 처리하기 위한 반응기들은 반응기 내에서의 입자의 거동에 따라 세 가지의 형태로 나눌 수 있다. 입자들 간의 상대적인 움직임이 없는 고정층[14,15], 입자들이 기계적인 조작이나 중력에 의하여 부분적으로 움직임을 갖는 이동

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: drpark@woosuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

층[8], 반응기체에 의하여 입자들이 유동화되어 입자 개개의 움직임이 증가하여 기체와 입자간의 혼합이 원활히 일어나는 유동층[16-19]으로 나눌 수 있다. 이들 반응기 중에서 유동층 플라즈마 반응기는 연속적인 작업이 가능하며 입자의 혼합으로 처리의 균일성이 높으므로 입자처리에 선호되어 왔다. 한편으로 기포 유동층 플라즈마 반응기에서는 농후상과 프리보드 영역으로 나누어지며 프리보드 영역에 플라즈마를 가하여 표면처리 반응을 일으키므로 여전히 열전달 문제, 반응 진행 정도의 편차 등의 가능성이 존재하며 불균일한 코팅, 표면처리로 이어질 수 있다. 이에 반해 순환유동층 반응기는 고체 흐름층에 직접 플라즈마를 형성시킬 수 있어 고체입자와 플라즈마간의 접촉이 더욱 우수한 반응기 형태로 입자와 플라즈마간의 균일한 접촉으로 인해 입자 표면 전체에 균질한 반응을 일으키는 반응기이다.

폴리에틸렌글리콜(PEG)은 무독성, 무취, 중성, 비휘발성, 무자극 그리고 수용성 성질을 갖고 있어 여러 약품에 사용되고 있다[20]. 더욱이 폴리에틸렌글리콜은 친수적 성질 그리고 수용상의 주위 물 분자와 특이한 배치 능력 등으로 인해 단백질 흡착 저항성을 갖고 있다[21]. 반면 폴리스타이렌(PS) 입자는 무공극, 무독성 그리고 소수적 성질로 좋은 물리적 화학적 성질을 갖고 있다. 그래서 폴리스타이렌 위에 폴리에틸렌글리콜을 입힌 구조의 물질들은 생체물질과의 오염방지 물질로 사용될 수 있다[2,22].

본 연구에서는 고정층은 물론 기포 유동층에 비하여 기체, 고체간의 접촉이 원활하고, 축방향의 입자 분산이 낮으며, 입자의 뭉침 현상이 적은 순환유동층을 미세입자를 처리위한 플라즈마 반응기로 이용하고자 한다. 감압상태의 순환유동층 반응기내에 플라즈마를 발생시켜 폴리스타이렌 고분자 입자 표면에 아르곤 플라즈마 처리를 수행한다. 그리고 폴리스타이렌 입자 표면개질에 플라즈마 처리시간과 플라즈마 파워의 영향을 결정한다. 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자에 폴리에틸렌글리콜을 그래프팅한다. 폴리스타이렌 입자 위에 폴리에틸렌글리콜을 그래프팅한 구조의 입자를 합성한다.

2. 실험

2-1. 실험재료

폴리스타이렌 입자($dp = 342 \mu\text{m}$, $\rho_s = 104 \text{ kg/m}^3$)는 금호 석유화학으로부터 공급받았다. 활성종을 형성시키기 위한 플라즈마 기체로 아르곤 기체(99.999%)를 사용하였고 이들 활성종들이 폴리스타이렌 입자 표면 상에서 활성종 상태에서 과산화물로 전환되도록 공기를 사용하였다. 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트($M_n=360$, Aldrich)를 그래프팅 물질로 사용하였다.

2-2. 플라즈마 순환 유동층 반응기

폴리스타이렌 입자 표면에 과산화물을 형성은 Fig. 1에서 보여진 것처럼 감압상태하의 순환유동층 플라즈마 반응기에서 수행하였다. 순환유동층 플라즈마 반응기는 상승관, 사이클론, 하강관, 고체재순환부 그리고 플라즈마 생성 시스템으로 구성되었다. 상승관의 직경은 10 mm이고 높이는 800 mm이며 재질은 파이렉스 유리이다. 비산되는 입자를 포집하여 재순환시키기 위해 상승관 끝을 사이클론과 연결한다. 사이클론에서 입자와 기체가 분리되어 입자는 하부에 위치한 하강관으로 하강하고, 기체는 기체 배출부를 거쳐 진공펌프를 통하여 배출된다. 입자들은 하강관을 지나 고체재순환부를 통해 반

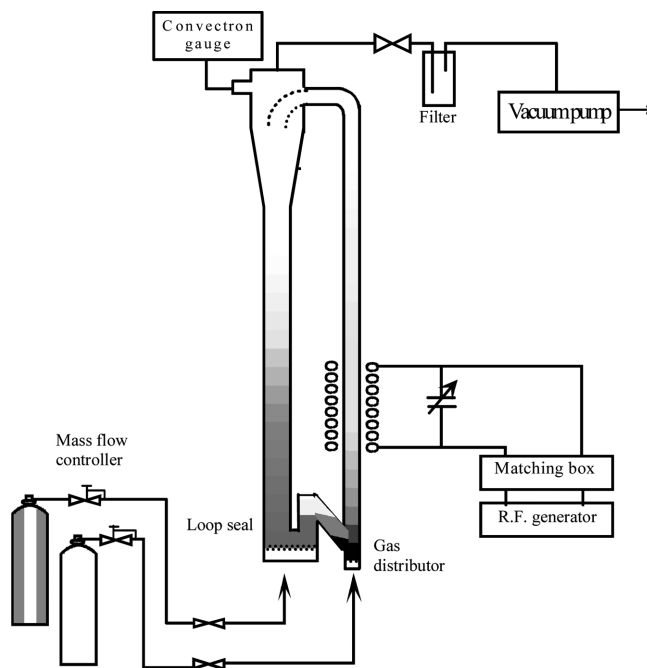


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

응기의 상승관으로 재주입된다. 고체재순환부에 주입되는 반응기체의 양에 따라 입자가 순환되는 양이 조절된다. 반응기체는 압력조절기를 거쳐 질량유속조절기로 유량을 조절하여 상승관 및 고체재순환부에 주입된다. 반응기체는 상승관을 거쳐 사이클론 출구에 연결된 진공펌프를 통하여 반응기 바깥으로 배출된다. 진공펌프를 거치기 전에 트랩이 설치되었으며 반응기 내의 압력을 진공게이지로 모니터링하고 사이드 밸브를 통해 반응기의 압력을 플라즈마 처리 할 동안 1 torr로 일정하게 압력을 유지하도록 하였다. 상승관 바깥부분에 유도결합전극(inductively coupled electrode, 4.8 mm-OD, copper tube, 12 turn)을 설치하고, 전극의 양 끝은 rf 파워 생성기 및 자동 매칭 시스템(ENI power systems co., ACG-6)에 연결하여 플라즈마를 생성한다.

2-3. 실험과정

순환유동층 플라즈마 반응기에서 입자의 플라즈마 처리과정은 다음과 같다. 재순환 설비인 하강관에 진공 건조한 입자를 채운 후 반응기 내의 압력을 0.005 torr 이하로 1시간 이상 유지하여 반응기 내의 불순물을 제거한다. 반응기체를 원하는 기상유속으로 상승관 내에 공급한다. 상승관에 플라즈마를 형성시키기 위해 상승관 바깥부분에 유도결합전극을 설치하고, 전극의 양 끝은 rf 파워 생성기 및 자동 매칭 시스템에 연결하여 부하를 조정하여 플라즈마를 생성시켰다. 고체재순환부 내에 주입되는 기체의 양을 조절하여 폴리스타이렌 입자는 재순환부를 거쳐 반응영역으로 주입되어 연속적인 플라즈마 표면처리가 이루어지도록 하였다.

플라즈마 순환 유동층 반응기에서 아르곤 플라즈마 처리로 폴리스타이렌 입자 표면에 형성된 활성 라디칼들은 공기와의 연속적인 처리에 의해 과산화물로 전환되어진다. 이와 관련된 폴리스타이렌 입자 표면에 폴리에틸렌글리콜이 그래프팅되는 메커니즘은 Song 등[23,24]에서 확인할 수 있다. 아르곤 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자에 각 반응조건들 즉 플라즈마 그래프팅에 영향을 미치는 변

수로 우선 폴리스타이렌 입자들을 아르곤 플라즈마로 처리하는 시간과 플라즈마 파워의 변화, 폴리에틸렌글리콜 처리시간으로 볼 수 있다. 앞선 고체상 체류량 등의 수력학적 연구 결과[25]를 토대로 감압상태의 순환유동층 반응기에서 플라즈마를 상승관 내에 발생시켜 미세입자와 플라즈마와의 원활하고 고른 접촉효과를 얻을 수 있도록 하는 순환유동층 반응기를 이용하여 성공적으로 플라즈마를 생성시켰다. 고체재순환부 내에 주입되는 기체의 양을 조절하여 폴리스타이렌 입자는 재순환부를 거쳐 반응영역으로 주입되어 연속적인 플라즈마 표면처리가 이루어지도록 하였다.

입자 표면에 폴리에틸렌글리콜 그래프팅을 형성하기 위한 폴리에틸렌글리콜 그래프트 중합이 개시되도록 과산화물이 형성된 폴리스타이렌 입자는 증류수와 PEG 메타크릴레이트 단량체(10 v/v%)와 함께 중합을 위한 반응기에 주입시킨다. 중합 개시전 반응기는 먼저 남아 있을 수 있는 공기제거를 위해 아르곤 가스로 퍼지하였다. 적절한 온도와 아르곤 가스 분위기하에서 과산화물로 개질된 폴리스타이렌 입자의 표면에 그래프팅 중합에 의해 PEG-g-PS 입자가 합성된다. 얻어진 PEG-g-PS 입자는 남아있는 단량체 제거를 위해 증류수, 에탄올, 메탄올로 세정시켰다. 그리고 진공오븐에서 12시간 동안 30 °C에서 건조 처리하였다[23,24].

2-4. 분석

플라즈마 표면 처리된 폴리스타이렌 입자의 단위 질량당 형성된 과산화물의 양은 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 방법으로 측정하였다[7]. DPPH는 520 nm에서 특정적 흡수를 보이는 안정된 라디칼이다. DPPH가 자유라디칼과 반응하면 무색으로 변하며, 이때 uv-vis spectrophotometer 로 520 nm의 세기를 시험함으로써 DPPH의 소모를 측정할 수 있다. 본 연구에서는 라디칼의 양은 아르곤 가스 분위기의 70 °C에서 24시간 동안 입자를 DPPH 용액에 분산시킨 후 UV-vis spectrophotometer로 520 nm의 세기를 모니터링함으로써 측정할 수 있다.

플라즈마 처리된 후 PEG 그래프팅으로 입자 표면에 형성된 박막 형태의 성분을 분석하기 위해 폴리스타이렌 입자를 ATR-FTIR을 이용하여 IR 스펙트럼을 측정하였다. 분광 해상도 2 cm⁻¹, 100번 스캔을 통하여 측정한다. 또한 플라즈마 처리된 입자의 접촉각은 접촉각 측정기를 사용하여 플라즈마 처리로 표면에 과산화물이 형성된 폴리스타이렌 입자의 친수성을 측정한다. 이때 접촉각 측정기는 미세한 무게변화를 측정할 수 있는 저울과 컴퓨터를 온라인으로 연결하여 시료를 타고 침투하는 물의 양을 시간에 따라 측정하여 친수성의 정도를 확인할 수 있다[18,19,23,24].

3. 결과 및 고찰

감압상태의 순환유동층 반응기에서 고체상 체류량 등의 수력학적 연구 결과[25]를 토대로 플라즈마를 상승관에 발생시켜 미세입자와 플라즈마와의 원활하고 고른 접촉효과를 얻을 수 있도록 하는 반응기 운전 조건 범위 내에서 실험을 수행하였다. 폴리스타이렌 입자 표면에 폴리에틸렌글리콜이 그래프팅할 수 있는 기능을 부여하기 위하여 폴리스타이렌 입자를 순환유동층 반응기에서 아르곤 플라즈마 처리를 하였고, 플라즈마 처리된 입자를 공기와 반응시켜 라디칼이 공기 중에 과산화물로 폴리스타이렌 입자 표면에 생성되도록 하였다. 이 라디칼 생성량은 입자표면에 생성된 과산화물을 분석함으

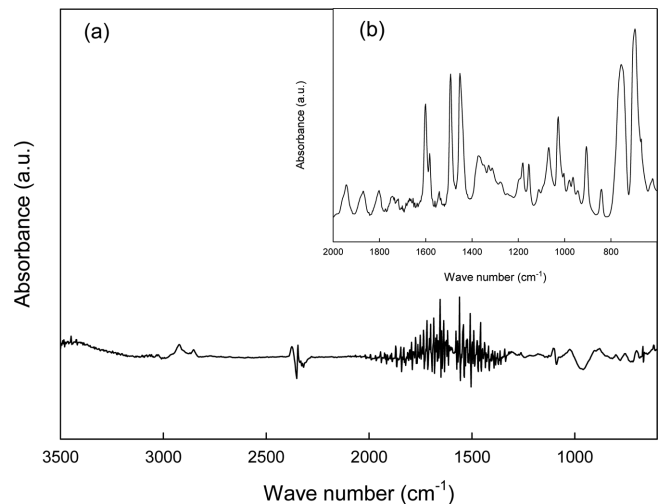


Fig. 2. FT-IR spectra of peroxide-functionalized PS powder.

로써 알 수 있다. 그 결과를 FTIR 피크를 분석함으로 해서 확인할 수 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 폴리스타이렌 입자의 피크인 700 cm⁻¹, 755 cm⁻¹, 1,492 cm⁻¹, 1,600 cm⁻¹ 피크와 함께 과산화물의 O-O 피크에 해당되는 840 cm⁻¹, 960 cm⁻¹ 피크가 나타나고 있으며 그 외의 C-O 및 C=O 피크도 1,000~1,300 cm⁻¹ 피크에서 보이고 있다. 앞선 연구 Song 등[23,24]의 결과와 유사한 피크를 얻을 수 있고 이로부터 유동층 반응기에서 플라즈마 처리한 입자와 마찬가지로 순환유동층 반응기에서 표면 처리하여 얻은 입자 표면의 생성된 과산화물의 형태는 유사함을 알 수 있다. 이로부터 순환유동층 플라즈마 반응기로부터 성공적으로 폴리스타이렌 입자 표면에 라디칼 형성이 이루어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 3은 플라즈마 처리시간에 따른 입자 표면에 생성된 라디칼의 생성량을 DPPH법을 이용하여 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 1시간에서 최대 생성량을 보인 후 일정한 수준을 유지하다가 오히려 과다한 처리시간인 6시간에 경우 감소함을 알 수 있다. 앞선 연

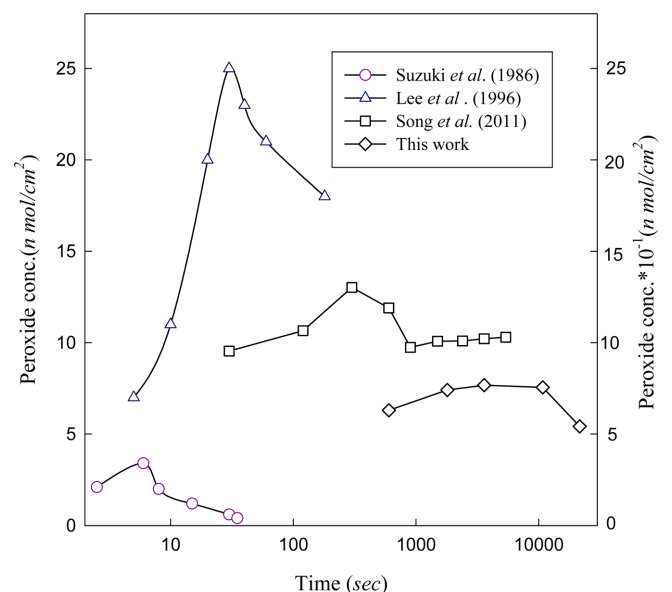


Fig. 3. Peroxide concentrations of PS particles plasma treated with time.

구자들의 필름에 대한 실험결과에서도 대부분 라디칼의 생성량이 최대값을 보임을 알 수 있다[6,23,26]. 이는 플라즈마 처리시간에 따라 플라즈마와 입자간의 접촉시간의 증가로 표면에 많은 라디칼을 생성시킴으로 증가하나 처리시간이 길어짐에 따라 시료에 라디칼 생성속도와 소멸속도가 같아짐에 따라 총 라디칼의 생성량이 일정 수준까지만 증가하며, 또한 에칭 효과에 의해 과다한 접촉시간 증가는 오히려 감소하는 경우가 발생하는 것으로 사료된다. Suzuki 등[6]의 폴리에틸렌 필름의 경우보다는 본 연구의 결과가 많은 라디칼을 생성하였으며 Lee 등[26]의 다공성 PVDF 막에 아르곤 플라즈마를 처리한 결과보다는 적게 나왔다. 이는 본 연구에서 사용한 폴리스타이렌 입자의 표면이 단위질량당 표면적이 필름 형태의 결과보다는 크고 많은 공극을 갖고 있는 막의 결과보다는 작기 때문인 것으로 사료된다. 또한, Song 등[23]의 결과보다는 조금 작게 나왔는데 이는 Song 등의 기포유동층 반응기에서 조업조건은 0.5 torr의 압력하에서 1.5 U_{mf} 기체유량으로 전형적인 기포 흐름의 유동상태의 흐름상태이나 본 연구의 조업조건은 순환유동층반응기에서 1 torr 압력하에서 9.1 U_{mf}의 기체유량 조건으로 종말속도이상의 운전상태임으로 서로 다른 수력학적 특성들의 차이가 있어 농도 절대값을 비교하긴 어려운 상황이나 상대적으로 높은 압력과 많은 기체 유량에 따른 플라즈마 밀도가 상대적으로 낮기 때문인 것으로 사료된다.

플라즈마 표면 개질 조건 중 플라즈마 파워, 기체 유량 그리고 처리시간 같은 운전 변수들이 중요함이 알려져 있다[16-19]. Table 1은 순환유동층 반응기에서 각 운전변수에 따른 아르곤 플라즈마 처리된 입자의 표면에 형성된 라디칼의 농도를 DPPH 법에 의해 분석한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 플라즈마 파워의 증가에 따라 과산화물 농도가 증가함을 알 수 있으며, 기체유량 증가에 따라서는 감소함을 알 수 있다. 이는 플라즈마 파워의 증가에 따라 플라즈마 순환 유동층 내에 형성된 플라즈마의 밀도가 증가함으로 폴리스타이렌 입자의 표면에 많은 활성점을 형성시켜 과산화물 기능기의 형성을 증가시키는 것으로 판단된다. 또한 기체유량의 증가는 플라즈마 형성 영역에 존재하게 되는 입자의 양을 증가시키게 되어 단위입자질량당 플라즈마의 작용 정도가 적게 되어 폴리스타이렌 입자표면에 적은 활성종을 형성시켜 결국 적은 양의 과산화물을 형성하는 것으로 판단된다. 또한 처리시간에 따라서는 증가한 후 다시 감소하는 최대값을 보인다. 이는 플라즈마에 의해 생성되는 기능기와 에칭 효과간의 평형점이 있음을 나타낸다.

Fig. 4는 접촉각 측정기를 이용하여 200 W의 플라즈마 파워와 1 시간의 플라즈마 처리시간 그리고 U_d=1.5U_{mf}, U_r=9.1U_{mf} (U_{mf}=6.6 sccm)의 고체 순환 속도 조건하에서 처리한 입자와 이 입자를 이용하여 폴리에틸렌글리콜 그래프팅한 입자의 친수성/소수성을 평

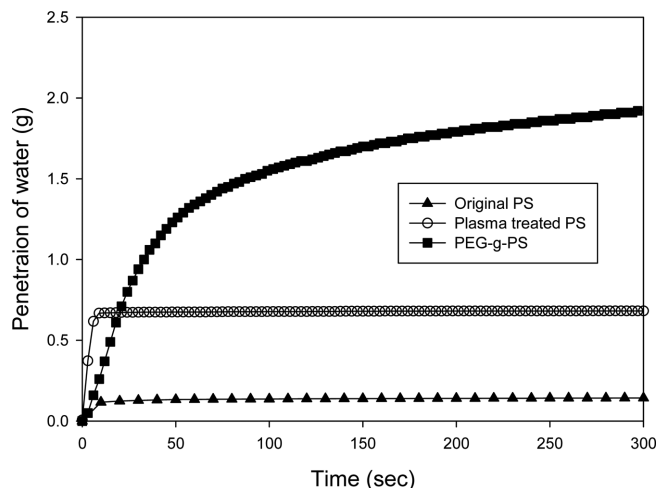


Fig. 4. Comparison of the water penetration of raw PS, plasma treated PS and PEG-g-PS.

가한 결과로 접촉각 측정기 내로 침투하는 물의 양을 시간에 따라 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리되지 않은 폴리스타이렌 입자는 모세관현상에 의한 초기의 약간의 무게 증가 후 변화가 없으나 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자의 경우에는 시간에 따라 초기에 급격히 증가한 후 일정한 무게에서 평형을 이룰 수 있다. 이로부터 처리하지 않은 폴리스타이렌 입자는 소수성의 표면을 갖고 있으나 순환유동층 반응기에서 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자의 표면은 소수성 표면에서 친수성 표면으로 변화하였음을 알 수 있고 또한 표면에 과산화물과 같은 친수성 기능기가 형성되었음을 추정할 수 있다. 각 순환유동층 플라즈마 반응기의 운전조건과 플라즈마 조건에 따라 그 친수성 정도를 달리함을 알 수 있었다. 즉 플라즈마 처리시간 및 플라즈마 파워의 증가에 따라 친수성이 증가하였고 고체순환속도에 따라서는 감소하였다. 또한 플라즈마 처리된 폴리스타이렌 입자를 폴리에틸렌글리콜로 그래프팅한 경우에도 시간이 지남에 따라 침투하는 물의 양이 급격히 증가하나 상당한 시간이 경과 후에도 그 침투하는 물의 무게가 계속 증가함을 알 수 있다. 이는 폴리스타이렌 입자 표면에 그래프팅된 폴리에틸렌글리콜에 의해 물의 침투가 수월하며 또한 폴리에틸렌글리콜의 팽윤 효과에 의해 상당한 시간이 경과해도 물의 무게가 지속적으로 증가함을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 플라즈마 그래프팅된 PS-g-PEG를 SEM으로 찍은 사진이다. 그래프팅하지 않은 폴리스타이렌 입자의 표면은 매끈하였으

Table 1. Effect of plasma treatment time, rf power and gas flow rate on the amount of peroxide

Time [hr]	RF power [W]	U _d /U _{mf}	U _r /U _{mf}	Peroxide * 10 ⁻⁶ [mol/g]
0.17	200	1.5	9.1	1.106
0.5	200	1.5	9.1	1.300
1	200	1.5	9.1	1.346
3	200	1.5	9.1	1.325
6	200	1.5	9.1	0.951
0.5	100	1.5	9.1	0.966
1	200	1.2	9.1	1.372

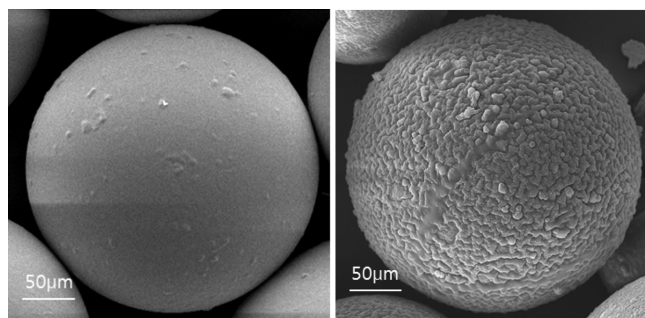


Fig. 5. SEM images of PS powders (upper) and PEG-g-PS powders (lower).

나 사진에서 보는 바와 같이 10%의 폴리에틸렌글리콜 단량체(Mn: 360)가 70 °C에서 12시간 동안 반응하여 폴리스타이렌 입자 표면에 그래프팅된 경우 표면이 그래프팅된 폴리에틸렌글리콜에 의해 울퉁불퉁하다는 것을 확인할 수 있어 성공적으로 순환유동층 반응기에서 플라즈마 표면 처리된 폴리스타이렌 입자의 표면에 폴리에틸렌글리콜을 그래프팅시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

감압상태에서 운전 가능한 순환유동층 반응기에서 플라즈마를 성공적으로 발생시켜 각 플라즈마 조건 변화에 따라 폴리스타이렌 입자 표면의 라디칼형성을 유도하였다. 이 플라즈마 처리된 입자의 특성-폴리스타이렌 입자 표면에 생성되는 라디칼의 양을 DPPH 법으로 정량함으로써 플라즈마 조업의 최적 조업 조건을 결정하였다. 활성화된 폴리스타이렌 입자 표면에 폴리에틸렌글리콜을 플라즈마 그래프팅하여 FTIR, SEM, 접촉각 측정기를 이용하여 분석하였다. 처리 시간의 증가에 따라 폴리스타이렌 입자의 표면에 라디칼 형성과 그래프팅 수율은 증가하다 일정수준을 유지하며 과도한 처리에 따라서는 오히려 감소함을 알 수 있었다. 그리고 플라즈마 파워의 증가에 따라서는 라디칼 형성이 증가하나 입자순환속도의 증가에 따라서는 감소하는 결과를 얻었다. 또한 이렇게 얻어진 플라즈마 처리된 입자에 성공적으로 폴리에틸렌글리콜 단량체를 이용하여 표면에 그래프팅할 수 있었다.

감 사

이 논문은 우석대학교 교내 연구비 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

사용기호

dp	: particle diameter [μm]
Mn	: Molecular weight
PE	: Polyethylene
PEG	: Polyethylene Glycol
PS	: Polystyrene
Ud	: Flow rate of downcomer
Ur	: Flow rate of riser
U_{mf}	: Minimum fluidization velocity [sccm]

그리스문자

ρ_s	: particle density [kg/m^3]
----------	--

References

- McGint, K. M. and Brittain, W. J., "Hydrophilic Surface Modification of Poly(vinyl chloride) Film and Tubing using Physisorbed Free Radical Grafting Technique," *Polymer*, **49**, 4350-4357(2008).
- Nie, F. Q., Xu, Z. K., Ye, P., Wu, J. and Seta, P., "Acrylonitrile-based Copolymer Membranes Containing Reactive Groups: Effects of Surface-immobilized Poly(ethylene glycol)s on Anti-fouling Properties and Blood Compatibility," *Polymer*, **45**, 399-407(2004).
- Park, B. D. and Lee, Y. S., "The Effect of PEG Groups on Swelling Properties of PEG Grafted-polystyrene Resins in Various Solvents," *React. Funct. Polym.*, **44**, 41-46(2000).
- Jo, S. and Park, K., "Surface Modification using Silanated Poly(ethylene glycol)s," *Biomaterials*, **21**, 605-616(2000).
- Qui, Y. X., Klee, D., Pluster, W., Severich, B. and Hocker, H., "Surface Modification of Polyurethane by Plasma-Induced Graft Polymerization of Poly(ethylene glycol) Methacrylate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2372-2382(1996).
- Suzuki, M., Kishida, A., Iwata, H. and Ikada, Y., "Graft Copolymerization of Acrylamide onto a Polyethylene Surface Pretreated with a Glow Discharge," *Macromolecules*, **19**, 1804-1808(1986).
- Fujimoto, K., Takebayashi, Y., Inoue, H. and Ikada, "Ozone-Induced Graft Polymerization onto Polymer Surface," *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **31**, 1035-1043(1993).
- Kim, H. Y. and Yashuda, H. K., "Improvement of Fatigue Properties of Poly(methyl methacrylate) Bone Cement by Means of Plasma Surface Treatment of Fillers," *J. Biomed. Mater. Res.*, **48**, 135-142(1999).
- Zhang, F., Kang, E. T., Neoh, K. G., Wang, P. and Tian, K. L., "Modification of Si(100) Surface by the Grafting of Poly(ethylene glycol) for Reduction in Protein Adsorption and Platelet Adhesion," *J. Biomed. Mater. Res.*, **56**, 324-332(2001).
- Yim, E. C., Kim, S. J., Oh, I. K. and Kee, C. D., "Plasma Surface Modification of Graphene and Combination with Bacteria Cellulose," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 388-393(2013).
- Yu, H. Y., Tiang, Z. Q., Huang, L., Gheng, G., Li, W., Zhou, J., Yan, M. G., Gu, J. S. and Wei, X. W., "Surface Modification of Polypropylene Macroporous Membrane to Improve Its Antifouling Characteristics in a Submerged Membrane Bioreactor: H_2O Plasma Treatment," *Water Res.*, **42**, 4341-4347(2008).
- Gaiolas, C., Belgacem, M. N., Siva, L., Thielemans, W., Costa, A. P., Nunes, M. and Silva, M. J. S., "Green Chemicals and Process to Graft Cellulose Fibers," *J. Colloid Interf. Sci.*, **330**, 298-302(2009).
- Yasuda, H. and Yashuda, T., "The Competitive Ablation and Polymerization (CAP) Principle and the Plasma Sensitivity of Elements in Plasma Polymerization and Treatment," *J. Polymer. Sci. Pol. Chem.*, **38**, 943-953(2000).
- Ferrari, B., Herencia, A. J. S. and Moreno, R., "Electrophoretic Forming of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ Layered Ceramics From Aqueous Suspensions," *Mater. Res. Bull.*, **33**, 487-499(1998).
- Oh, S. M. and Park, D. W., "Preparation of Ultra-fine Alumina Powders by D. C. Plasma Jet," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 299-303(2000).
- Jung, S. H., Park, S. H. and Kim, S. D., "Surface Treatment of Polymeric Fine Powders by CF_4 Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor," *J. Chem. Eng. Jap.*, **37**, 166-173(2004).
- Jung, S. H., Park, S. H., Lee, D. H. and Kim, S. D., "Surface Modification of HDPE Powders by Oxygen Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor," *Polym. Bull.*, **47**, 199-205(2001).
- Park, S. H. and Kim, S. D., "Oxygen Plasma Surface Treatment of Polymer Powder in a Fluidized Bed Reactor," *Colloid Surface A.*, **133**, 33-39(1998).
- Park, S. H. and Kim, S. D., "Plasma Surface treatment of HDPE Powder in a Fluidized Bed Reactor," *Polym. Bull.*, **33**, 249-256(1994).
- Gref, R., Luck, M., Quellec, P., Marchand, M., Dellacherie, D., Harnisch, S., Blunk, T. and Muller, R. H., "'Stealth' Corona-core

- Nanoparticles Surface Modified by Polyethylene Glycol (PEG): Influences of the Corona (PEG Chain Length and Surface Density) and of the Core Composition on Phagocytic Uptake and Plasma Protein Adsorption," *Colloid Surface. B*, **18**, 301-313(2000).
21. Feng, L. B., Zhou, S. X., You, B. and Wu, L. M., "Synthesis and Surface Properties of Polystyrene-graftpoly(ethylene glycol) Copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1458-1465(2007).
 22. Appendini, P. and Hotchkiss, J. H., "Surface Modification of Poly(styrene) by the Attachment of an Antimicrobial Peptide," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 609-616(2001).
 23. Song, L. H., Park, S. H., Jung, S. H., Kim, S. D. and Park, S. B., "Synthesis of Polyethylene glycol-polystyrene Core-shell Structure Particles in a Plasma-fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 627-632(2011).
 24. Song, L. H., "Surface Modification of Polystyrene by Plasma Grafting of PEG in a Fluidized Bed Reactor," MS. Thesis, KAIST, Korea (2002).
 25. Park, S. H., "Study on Plasma Surface Grafting Modification of Fine Particle in a Circulating Fluidized Bed Reactor," KOSEF report, R05-2002-000-0129-0(2004).
 26. Lee, S. H., Hsiue, G. H., Kao, C. H. and Chang, P. C. T., "Artificial Cornea: Surface Modification of Silicone Rubber Membrane by Graft Polymerization of PHEMA via Glow Discharge," *Biomaterials*, **17**, 587-595(1996).