

순환유동층 반응기를 이용한 HDPE 입자의 CF₄ 플라즈마 표면개질

정순화, 박성희*, 김상돈
KAIST 생명화학공학과, 우석대학교 화학공학과*

Surface Modification of HDPE Powders by CF₄ Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor

Soon Hwa Jung, Soung Hee Park[†], Sang Done Kim

Dept. Biomolecular & Chemical Eng., KAIST, Dept. Chemical Eng., Woosuk University[†]

서론

기포 유동층은 농후상과 freeboard 영역으로 나누어지며 freeboard 영역에 플라즈마가 조사되므로 입자의 농후상의 상부표면과 freeboard에서 제한적으로 입자와 플라즈마 성분의 접촉이 일어나므로 불균일한 기체 반응 및 표면처리로 이어질 수 있다. 순환유동층을 플라즈마 반응기로 이용하는 경우, 희박상을 형성하는 상승관에 직접 플라즈마를 조사시키므로 기포 유동층과 달리 플라즈마 방전이 일어나는 전체부피에서 화학반응이 일어난다. 또한 순환유동층 반응기의 상승관은 축방향의 dispersion이 낮으며 고체 재순환부를 통하여 입자가 반복적으로 플라즈마 반응영역을 지나므로 전체적인 접촉효율과 반응의 균일성이 증가할 것임을 예상할 수 있다[1]. 따라서 본 연구에서는 순환유동층을 플라즈마 반응기로 이용하여 CF₄ 플라즈마 처리를 통하여 HDPE 입자 표면의 소수성으로 변환시키고자 하였다.

실험

HDPE는 C, H로 구성된 간단한 구조의 고분자이므로 표면의 화학적 변화에 따라 접촉각 변화, 친수성 작용기 도입을 쉽게 분석할 수 있으므로 플라즈마 반응기의 효율을 분석하기에 적합하므로 표면처리 대상물질로 사용하였다. 실험에 사용한 HDPE (삼성중합화학, $d_p = 231 \mu\text{m}$, $\rho_s = 956 \text{ kg/m}^3$)의 solid inventory는 45g 이다. 반응기체는 99.999% CF₄, carrier gas로 99.999%의 헬륨을 사용하였다.

플라즈마 표면처리 시스템은 CFB 반응기, 반응기체 주입부, 진공펌프, 플라즈마 matching network의 네 부분으로 이루어진다. 반응기는 상승관 (10mm-ID, 850mm-high), 사이클론, 비기계적 벨브인 loopseal과 downcomer (20mm-ID)로 이루어진 고체 재순환부로 구성된 순환유동층 반응기이다[2]. 반응기체에 의하여 수송된 입자는 사이클론에서 기체와 분리되고, 고체 재순환부를 거쳐 반응영역으로 재주입된다. 상승관 바깥부분에 inductively coupled electrode (4.8mm-OD, copper tube, 12 turn)를 설치하고, rf power generator 및 auto matching network (Eni power systems, ACG-5)에 연결하여 플라즈마를 생성하였다. 반응기내의 불순물을 제거하기 위하여 내부 압력을 0.005 torr 이하로 30분간 유지한 후, 반응기체를 주입하여 1 torr로 유지하였다. ESCA, IR, 접촉각(Kruss Processor Tensiometer K12)을 통하여 HDPE 입자의 표면성질의 변화를 살펴보았다[2].

결과 및 토론

Fig 1은 표면처리한 HDPE 입자를 채운 column을 n-hexadecane 용액의 계면에 접촉시켰을 때, 시간에 따른 용액의 침투량을 나타내었다. 용액의 침투량은 용액의 계면과 접촉한 직후 선형적으로 증가하고 일정한 양이 침투한 이후 더 이상 증가하지 않는다. 한편, CF₄ 플라즈마로 표면처리한 HDPE 입자에는 용액이 거의 침투하지 않으며, 그 정도는 플라즈마 처리 조건에 따라 다르다. He 플라즈마 처리한 입자는 1.03g, 미처리 입자는 0.93g,

20% CF₄/He, 150W, 3시간 처리한 입자는 0.35g, 20% CF₄/He, 200W, 3시간 처리한 입자의 경우는 용액이 거의 침투하지 않았다. 이 결과로부터 순환유동층 반응기에서 CF₄ 플라즈마로 표면처리한 HDPE 입자의 표면이 소수성을 띄는 경향으로 변화함을 알수 있다.

Table 1은 n-hexadecane에 대한 HDPE 입자의 sorption property 를 나타내었다. 입자의 접촉각은 식(1)과 같이 HDPE 입자에 스며드는 용액의 wicking rate (m²/t)와 용액의 물성에 의해서 결정된다.

$$\cos \theta = \frac{m^2 \eta}{t \rho^2 \sigma_{lc}} \quad (1)$$

η, σ, ρ, c, m, t 는 각각 액체점도(mPa·s), 표면장력 (mN/m), 밀도(g/cm³), 입자홀더의 geometric constant (cm⁵), 액체의 침투량(g), 시간에 해당한다.

n-hexadecane의 wicking rate는 접촉각에 직 접적으로 연관된다. He 플라즈마 처리, 미 처리, CF₄/He 150W 3hr 처리 그리고 CF₄/He 150W 3hr 처리 입자에 대하여 각각의 접촉각은 25, 34, 78, 86° 로 나타났다. 이 결과로부터 CF₄ 플라즈마는 HDPE 표면을 소수성으로 전환시킴을 알 수 있다. He 플라즈마 처리한 입자의 상대적으로 낮은 접촉각은 He 플라즈마와 접촉후, 대기중에 노출되었을때 long lived free radical이 공기 중의 산소와 수증기 등과의 post reaction이 일어났기 때문이다.

Fig 2는 He plasma 처리한 HDPE 입자와 20% CF₄/He plasma, 200W, 3시간 처리한 HDPE 입자표면의 XPS 스펙트럼을 나타내었다. He 플라즈마 처리한 HDPE의 XPS wide scan의 경우 C1s, N1s 그리고 O1s 의 peak 가 나타난다. 이로부터 He 플라즈마 처리후의 post reaction 이 일어났음을 알 수 있다. 한편, 20% CF₄/He plasma 처리한 HDPE 입자의 경우, F peak가 새로이 나타난다. 플라

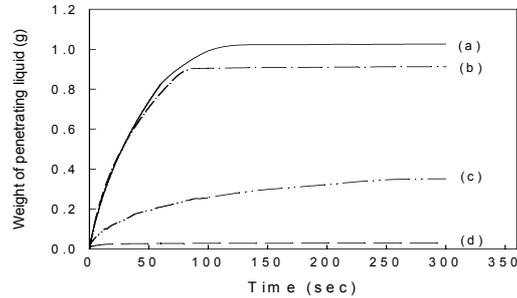


Fig. 1. Penetrating rate of n-hexadecane into the powder column: (a)He plasma treated 200W, 3h, (b)untreated, (c)CF₄/He plasma treated at 150W, 3h, (d)CF₄/He plasma treated at 200W, 3h

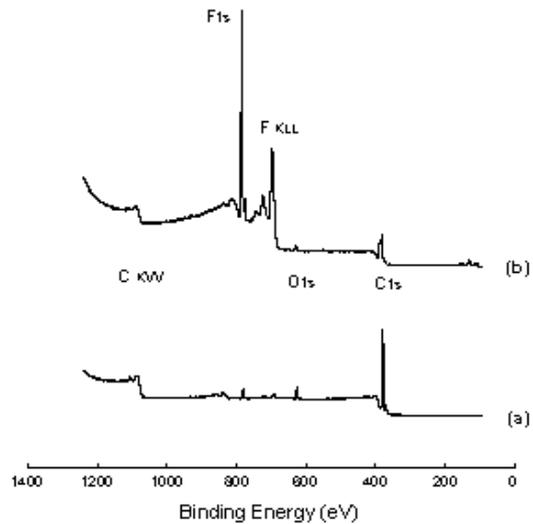


Fig. 2 Typical XPS survey of plasma treated HDPE powders: (a) He plasma treated, (b) 20% CF₄/He plasma treated at 200W, 3h

Table 1 Wicking properties of plasma treated HDPE powder

Experimental condition	Wicking rate (g ² /t)	Contact angle (°)
untreated HDPE	1.13*10 ⁻²	34
He plasma, 200W, 3h	1.03*10 ⁻²	25
20% CF ₄ /He plasma, 150W, 3h	2.59*10 ⁻³	78
20% CF ₄ /He plasma, 200W, 3h	8.79*10 ⁻⁴	86

즈마 방전을 통하여 CF_4 기체는 여러가지 반응성 원자와 F, CF, CF_2 그리고 CF_3 와 같은 반응 작용기를 형성한다. 이러한 반응 작용기들이 플라즈마 글로우 내에 존재하는 물질과의 반응에서 주요한 역할을 한다. 새로이 형성된 F peak를 통하여 순환유동층 반응기 내에서 fluorination이 진행됨을 확인할 수 있다.

Fig 3 은 순환유동층에서 CF_4 플라즈마로 표면처리된 HDPE 입자의 대표적인 C1s peak 를 나타내었다. High-resolution mode로 부터 얻어진 XPS 스펙트럼은 표면의 원자조성과 분자들에 관한 정보를 얻을 수 있다. CF_4 플라즈마로 부터 생성된 반응 활성화성분은 표면과 반응하여 표면에 fluorine 성분을 도입하게 되고 이 결과로 부터 탄소 원자의 화학적 환경이 변화하게된다. 이 결과는 여섯개의 세부 peak, 285.0(CH group), 286-287.2 (CH-CF or C=O group), 288.8-289.4(CF group), 291-291.8 (CF_2 - CF_n group) 그리고 293.3 eV(CF_3 group)로 나누어진다[3].

CF_2 , CF와 같은 작용기는 CF, CF_2 , CF_3 group을 형성하게된다. CF_2 , CF group 이 C1s peak의 상당부분을 차지하며 CF_3 group도 일정정도의 양을 나타낸다. 이와 같은 CF, CF_2 group의 존재는 H 치환반응을 통하여 일어나며, 한편 CF_3 는 grafting 반응을 통하여 일어나는 것으로 설명할 수 있다[4].

플라즈마 반응이 일어나는 상승관내의 solid holdup은 순환유동층 플라즈마 반응기의 독특한 조업변수로서 플라즈마의 안정성에 직접적인 영향을 미친다. 입자는 직접적으로 rf 에너지를 흡수하거나 혹은 활성화된 기체와의 충돌을 통하여 전자의 수나 전자의 밀도를 변화시킴으로서 플라즈마의 안정성에 부정적인 작용을 한다. 상승관 내의 solid holdup 이 지나치게 증가하면 플라즈마 글로우의 부피가 현격하게 감소하여 마침내 글로우가 사라지게된다[2]. Table 2는 solid holdup이 20% CF_4 /He plasma 표면처리된 입자의 접촉각에 미치는 영향을 나타내었다. 플라즈마 조건은 200W에서 3시간동안 조업하였다. solid holdup 이 0.0033 이하에서 입자의 표면은 거의 소수성을 나타내었다. 그 이상의 solid holdup 에서 입자의 접촉각은 solid holdup 이 증가함에 따라 감소하였다. solid holdup 이 0.0065 일때, 플라즈마 글로우의 부피는 현격하게 감소하였으며 입자의 접촉각은 미처리 입자와 거의 유사한 값을 나타낸다. 상승관내의 solid holdup 을 더 증가시키면 플라즈마 글로우는 불안정해지며 글로우가 사라진다.

플라즈마 표면처리에 영향을 미치는 외부변수는 rf power, 반응기체의 유량, 표면처리시간 등으로 알려져 있다. HDPE 입자의 표면처리는 대부분의 에너지가 반응기체와 고분자 표면의 표면반응에 의해 소모되므로 HDPE 입자의 표면특성을 나타내는 복합변수로서 [(W/FM)t] (total energy input per unit mass of gas)가 이용된다[2, 5]. 에너지 공급이 낮은 영역(energy deficient region)에서는 입자표면이 충분히 개질되도록 반응이 진행하지 못한

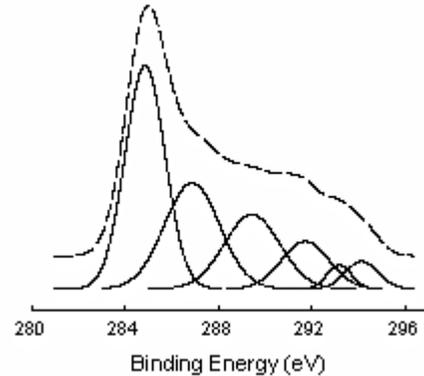


Fig 3 C1s spectrum of 20% CF_4 /He plasma treated HDPE powders in the CFB reactor (200W, 3h)

Table 2 Effect of solid holdup on the surface properties

solid holdup (-)	Solid circulation rate (kg/m^2s)	F atomic content in the surface (%)	Contact angle ($^{\circ}$)
0.0027	2.80	53.6	88.4
0.0033	3.44	53.5	87.8
0.0052	5.47	42.2	78.1
0.0065	6.79	26.4	35.4

다. 한편, 에너지 공급이 과도한 영역 (energy sufficient region)에서는 에칭과 같은 불필요한 부반응이 진행되므로 복합변수는 표면반응을 나타내는 중요한 지표로서 이용될 수 있다.

Figure 4 (a)는 기포유동층 플라즈마 반응기와 순환유동층 반응기에서 복합변수가 입자의 표면 fluorine atom의 변화에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서와 같이 각각 1300, 2500GJs/kg-gas 까지 복합변수 값이 증가할수록 F atom 함량이 증가하여 일정하게 유지되었다. 순환유동층은 기포유동층에 비하여 글로우를 형성하기 위하여 높은 rf power와 입자순환을 위하여 많은 양의 기체를 필요로 한다.

Figure 4(b)는 단위 입자당 소요된 복합변수 $[(W/FM)t]/I$ 값에 따른 접촉각을 나타내었다. 기포유동층과 순환유동층의 solid inventory는 각각 14.2, 45g 이다. 단위입자당 소요되는 복합변수의 값이 증가할수록 접촉각은 감소하여 90, 55.6 TJs/kg-O₂, kg-HDPE 이후에는 일정한 값을 나타내었다. 이 결과로부터 순환유동층을 이용한 플라즈마 표면처리는 기포유동층에 비하여 약 1.6배의 효율을 가짐을 알 수 있다.

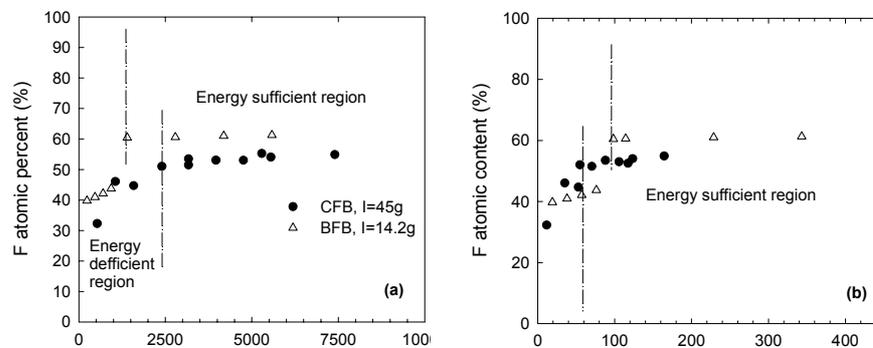


Fig. 4 (a) Relationship between the composite parameter $(W/FM)t$ on the fluorine content of surface, (b) Relationship between the composite parameter per solid inventory, $(W/FM)t/I$ on fluorine content on surface of the plasma treated HDPE powders

결론

저압조건에서 조업되는 순환유동층내의 입자는 대기압과 유사한 거동을 보였다. Solid holdup은 플라즈마의 안정성 및 개질된 표면성질에 주요한 영향을 미친다. C1s peak의 분석결과, CF, CF₂, CF₃ 작용기들을 포함하는 fluorine 작용기가 생성되었으며 전체 C1s 면적의 54%에 이른다. 순환유동층 반응기는 기포유동층 반응기와 비교하여 1.6배 정도의 처리 효율을 보인다. 이상의 결과로부터 순환유동층은 고분자 표면의 소수성 개질에 유용함을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] Grace J.R. and Bi H. Circulating fluidized beds, Blackie Academic and Professional, London, 1997
- [2] Jung S. H.; Park S. H.; Kim S.D., *Polymer bulletin*, 47 (2001) 199
- [3] Inagaki N.; Tasaka S.; Ishii K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 48 (1993) 1433
- [4] Yagi T.; Pavlath A. E.; Pitman A. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 4019
- [5] Park S. H.; Kim S. D., *Polymer bulletin*, 33 (1994) 249