

## 유동층 반응기에서 PEG의 플라즈마 중합을 통한 PS의 표면개질

송이화, 정순화, 박성희\*, 김상돈  
KAIST 생명화학공학과, 우석대학교

### Surface Modification of Polystyrene by plasma grafting of PEG in a Fluidized Bed Reactor

Lee Hwa Song, Soon Hwa Jung, Soung Hee Park, Sang Done Kim  
Dept. Biomolecular & Chemical Eng., KAIST, Dept. Chemical Eng. Woosuk University\*

#### 서론

플라즈마 중합은 기체 및 유기물질이 저압 상태에서 플라즈마와 상호작용을 통하여 고분자 물질을 형성하면서 주위의 고체 표면에 박막의 형태로 입혀지는 현상을 이용한 것이다. 이러한 플라즈마 중합은 기존의 고분자 중합들과는 달리 단량체가 반응기(functional groups) 들을 가지고 있지 않더라도 중합시킬 수 있다[1]. 소재의 선택의 폭이 넓고, 진공에서 안정한 물질이면 어떠한 물질에도 코팅할 수 있으므로 고분자 자체의 합성보다는 박막 제조나 표면 개질에 더 적합한 기술이다. 플라즈마 중합을 통한 표면개질은 건식 방법이므로 용매에 의한 환경오염이 없으며, 에너지 소비량이 적어 경제적이다 [2].

폴리에틸렌글리콜은 무색, 무취, 무해하며 생체 적합한 수용성 고분자로서 생체 의학 장치에 단백질이 흡착되는 것을 저하시킬 수 있어 현재 화장품, 의약품 분야 등에 널리 쓰이는 물질이다[3]. 소수성이며 기계적 성질과 화학적으로 안정한 폴리스티렌(polystyrene) 구형수지(bead) 표면에 친수성이며 생체 적합성을 띄는 폴리에틸렌글리콜을 가교시킨 물질(이하 PS-g-PEG)은 다양한 용액에 팽윤 현상과 화학적, 물리적 성질의 우수하다. PS-g-PEG는 (1)펩티드 합성, 뉴클레오타이드 등 여러 가지 생체 활성을 가지는 화합물 합성에 유용한 지지체, (2)약물 방출 시스템 (3)염색 폐수등의 오염물질의 흡착제 등으로 이용될 수 있다 [4-5].

본 연구의 목적은 기체와 입자간의 혼합이 매우 우수하고 입자와 기체간의 균일한 접촉으로 인해 표면의 전부분에 걸친 균질한 반응폴리스티렌 구형수지 표면에 폴리에틸렌 글리콜 (polyethylene glycol)를 grafting 시키기 위한 유동층 플라즈마 중합 반응기를 개발하고자 한다. 또한 여러 가지 조업 조건들이 grafting에 미치는 영향을 파악하고 최적 조건을 파악하고자 한다.

#### 실험

본 실험에서 사용되는 폴리스티렌 ( $H-(CH_2-C(C_6H_5)H)_n-H$ ,  $d_p=237\mu m$ ,  $\rho_s=1.05 g/cm^3$ , 금호석유화학)은 nonporous 한 구형 수지이며, PEG 중합을 위하여 vinyl기가 포함된 poly(ethylene glycol) methacrylate ( $M_n=360$ , density= $1.08 g/cm^3$ , ALDRICH), poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate ( $M_n=475$ , density= $1.105 g/cm^3$ , ALDRICH)를 사용하였다. Polystyrene 표면에 활성 radical을 부여하기 위해서 아르곤 플라즈마를 사용하였다.

##### (1) Two-step 중합

PS 표면에 Ar gas ( $u_g=1.5 u_{mf}$ )로 plasma 처리하여 radical을 만든 후 공기와 반응시켜 radical을 peroxide로 변화시킨 다음 중합 반응기에 옮겨 적정 온도에서 중합 반응을 실행하는 방법이다. PS 입자 표면에 생성되는 radical량을 DPPH 법으로 정량 함으로써 plasma 조업의 최적 조업 조건을 결정하였다. 본 연구범위에서는 powder는 radical 농도에 큰 영향을 주지 않으므로 안정하게 plasma가 발생하는 100 W를 실험 조건으로 결정

하였다. plasma 처리 시간을 달리하면서 실험한 결과 최대 radical 이 생성되는 100W, 5분을 Ar plasma 처리 시간으로 결정하였다. PEG monomer 는 불순물을 없애기 위해 12시간 진공 건조시키는 전처리를 하였고, 용매로는 3차 증류수를 사용하였다. 중합 시에는 반응기 전체를 Ar gas로 purging 시켜 air 가 없는 상태에서 실험을 하였다. 중합 조건 변화에 따른 중합도를 비교하기 위해 2-30%에서의 monomer 농도, 50-90 °C 에서의 중합 온도, 1-24 hr 의 중합 반응 시간을 변화시키면 실험을 행하였다.

## (2) One-step 중합

Two-step 중합의 경우 이 방법은 여러 단계를 거치므로 각 단계를 거치면서 yield 손실을 가져온다. 중합 단계를 단축하여 yield 손실을 줄이면서 처음부터 마지막까지 한 반응기에서 실행하기 위한 one-step 반응기를 Figure 1 에 나타내었다. 반응기 (O.D.=41mm, height =770mm)의 분산판 역할을 하는 glass filter 위 170mm 에 monomer 주입을 위하여 air atomizing nozzle 을 설치하였다. 노즐의 분사 각도는 18°이며, 분사 방법은 pump 가 따로 필요 없는 사이폰 분사 방법을 택하였다. Two-step에서와 같은 조건에서 Ar plasma 로 PS 입자 표면에 radical 을 생성시킨 후 바로 plasma 를 끈 후 노즐 밸브를 열어 PEG monomer 를 주입하여 중합 실험을 하였다. 중합 반응되는 동안에 반응기내 bed 온도를 20. C , 압력을 10 Torr 로 유지하였다.

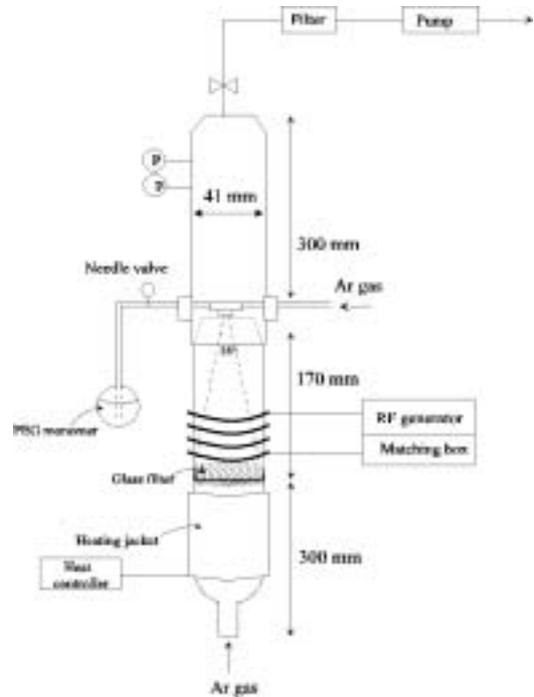


Fig. 1 A schematic diagram of one step grafting reactor

## 결과 및 토론

### Two step 중합

Fig. 2 는 중합된 시료(이하 PS-g-PEG)를 wicking meter 의 colum 에 충전하여 충전층과 물의 계면으로부터 층내로 스며드는 물의 양을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 1g의 PS-g-PEG 에 1.6g의 물이 침투해 단지 물이 입자를 타고 올라간 것 뿐 아니라 PS-g-PEG 의 입자에 물이 swelling 됨을 알 수 있다.

중합 전후의 변화를 정량하기 위하여 FT-IR peak의 변하지 않는 C-H<sub>aromatic</sub> peak를 기준으로 C-O, C-H peak 의 상대비를 계산하였다. 그 결과 중합된 시료의 경우 C-O/ C-H<sub>aromatic</sub>, C-H/C-H<sub>aromatic</sub> 의 값이 각각 1.007, 1.05 이고, 중합하지 않은 polystyrene 는 각각 1.005, 1.01로 나타났다. 이 결과로부터 PS 표면에 중합이 일어났음을 알 수 있다.

PS-g-PEG의 정량 분석을 위하여 NMR 분석을 통하여 (400MHz, H 기준, 용매 CDCl<sub>3</sub>)에서 benzene peak, PEG peak(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)의 면적을 구한다. 이 면적에 각각의 H 원자 개수로 나눈 후, PEG 해당 값을 benzene에 해당되는 값으로 나눈다. 이는 PS unit 당 PEG 가 결합된 개수를 의미한다. 이것을 grafting frequency 라 정의한다. Fig. 3 는 PEG monomer 의 농도를 10 %(v/v) , 중합 온도를 70. C 로 하여 중합 시간에 따른 grafting frequency 를 나타내었다. 그림에서 중합 반응 시간이 증가함에 따라 중합도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 PS 표면에 있는 peroxide 가 적정 온도에서 시간이 지남에 따라 분해되면서 활성 radical로 변하기 때문이다. 시간이 지남에 따라 활성 radical 의 양이 많이 생겨 반응되는 PEG의 양도 증가한다. 또한 그림에서 분자량이 360 인 PEG가 분자량 475 인 PEG 보다

중합도가 크다는 사실을 알 수 있다. 이것은 분자량이 클수록 PEG chain 의 길이가 상대적으로 길어 PS 표면에 있는 radical 과 PEG가 만나는데 표면에 반응한 PEG의 chain 이 방해(steric hindrance)하기 때문이라 생각된다. 한편 분자량이 작은 PEG 는 초기에는 반응 속도가 빠르다가 반응속도가 감소한다. 이유는 중합이 진행될수록 PEG chain 이 길어져 입체장애를 일으키기 때문이다. PEG monomer 의 농도는 2% 이상에서 중합이 일어나며, 이 후 농도가 증가함에 따라 중합도가 증가하다가 최대점을 보인 후 중합도가 감소하였다. 이것은 과량의 monomer 의 양도 반응 속도를 느리게 한다는 것을 알려준다. 높은 monomer 의 농도에서 반응 속도가 감소하는 이유는 농도가 높아지면서 점도도 증가하여 반응기 안에서 PS 입자와 PEG chain 이 활발히 교반되지 못하면서 표면의 radical 과 PEG 가 만나는 확률이 떨어지기 때문이라 생각된다. PEG chain 이 활발히 움직여야 하는 이유는 실험에 사용된 PEG는 한 쪽에만 반응기가 있어 반응기가 있는 쪽과 PS 표면의 radical이 만나야 반응이 일어나기 때문이다.

Fig.4는 PS bead와 PS-g-PEG의 SEM 사진을 각각 나타내었다(배율 350배). PS는 표면이 매끄럽다는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 4 (b) 는 10 % 의 PEG monomer (MW: 360)가 80°C에서 12 시간 동안 반응한 PS-g-PEG 의 표면이다. 여기서 중합된 PS-g-PEG 의 표면은 중합된 PEG 에 의해 울퉁불퉁하다는 것을 확인할 수 있다. PS-g-PEG 의 단면을 SEM으로 촬영한 결과 PS 표면에만 PEG 가 생성되었음을 알 수 있다.

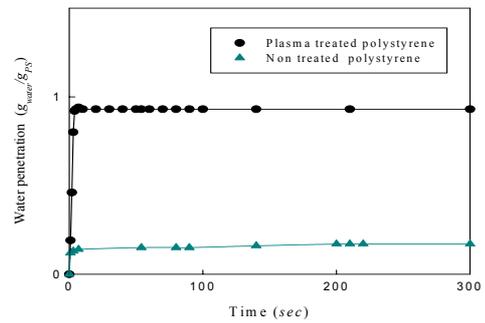


Fig 2 Comparison of water penetration ratio

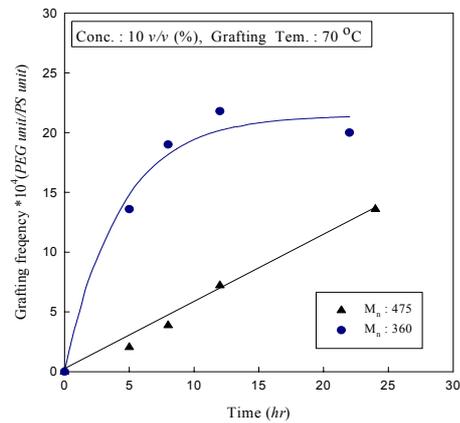


Fig 3 Effect of grafting time on grafting frequency

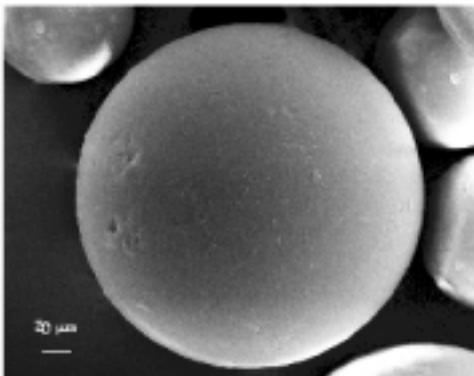


Fig.4 (a) SEM image of raw PS

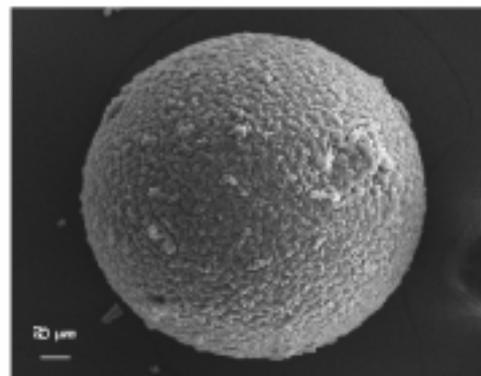


Fig.4 (b) SEM image of PEG-g-PS

Fig. 5은 초기 농도 10%의 monomer ( $M_w$ : 360)를 bed 온도 20 °C 에서 반응시간을 달리 하며 실험한 결과이다. 그림에서 보이듯이 반응 시간이 길어짐에 따라 grafting frequency 도 증가함을 알 수 있다. 또한 two-step 보다 one-step 이 중합도가 크다는 것을 알 수 있다. SEM 으로 two-step 과 one-step 방법으로 중합한 PS-g-PEG 의 표면을 각각 분석한 결과, 70 °C 에서 12시간 동안 two-step 방법으로 반응한 PS-g-PEG 의 표면보다 20 °C 에서 5시간 동안 one-step 방법으로 반응한 PS-g-PEG 표면에 더 많은 PEG가 결합되었음을 알 수 있었다. 이는 one-step 이 반응 단계를 줄임으로써 yield loss 없애고, 진공에서 반응이 진행되어 반응하는데 있어 더욱 좋은 조건이기 때문이라 생각된다.

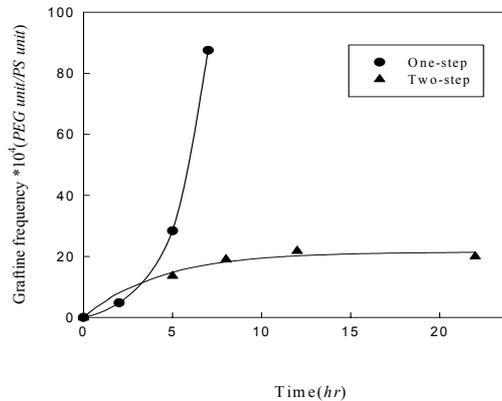


Fig 5 Effect of grafting time on grafting frequency

### 결론

유동층 반응기에서 Ar 플라즈마 처리 후 PS를 회수하여 고분자 중합 반응기에서 grafting 중합을 진행하는 Two step 중합은 중합시간이 길어짐에 따라 중합도가 증가하였고 PEG monomer 농도가 증가함에 따라 중합도가 증가하다가 과량의 monomer 존재시 중합도는 다시 감소하는 경향을 보인다. 또한 중합 온도가 증가함에 따라 중합도가 증가한다. 유동층 반응기에서 Ar 플라즈마 처리 후 노즐을 통하여 monomer 주입하여 중합을 진행하는 One-step 중합은 Two-step 보다 중합효율이 높음을 SEM 을 통하여 확인하였다.

### 참고문헌

- [1] H.Yasuda, Plasma polymerization (1985).
- [2] 조동련, 고분자 과학과 기술, 6 (1995) 499.
- [3] M.Gr., C.H.Go., J.Ra., J.Bu., A.Cl., J.Du., M.Me., J. Comb. Chem., 2 (2000).
- [4] B.D.Park, Y.S.Lee, Reactive & Functional Polymers, 44 (2000) 41.
- [5] N.A.Alca., E.S.Aydil, J.N.Isr., J.of materials research, 51 (2000) 343.