

## 전자빔 조사에 의한 그래프팅 기술과 방사 안정성

이동화, 박대엽, 권용길, 김병남, 한도홍\*

영남대학교, 디스플레이화학공학부

(dhhan@ynu.ac.kr\*)

### Radiation stability and grafting technology by electron beam irradiation

Dong Hwa Lee, Dae Yeob Park, Yong Kil Kwon, Byung Nam Kim, Do Hung Han\*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

(dhhan@ynu.ac.kr\*)

### 서론

불소계 고분자인 FEP, ETFE, PTFE, PVDF 등은 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성이 우수하여 매우 각광받는 고분자 재료이다. 하지만 이러한 특성으로 인해 다른 재료와의 혼합 등을 통해 고분자 개질을 하기가 매우 어렵다. 그러나 불소계 고분자는 방사선 조사에 상당히 민감하여 체인 절단이나 가교반응이 일어난다. 고분자의 전자빔 조사에 의한 체인 절단이나 가교반응은 고분자의 구조나 조사 환경에 의해 결정 되는데, 둘 중 하나의 반응이 일어난다. 산소 존재 하에서의 전자빔 조사는 체인 절단을 기인한다. 이와 같은 특성 때문에 불소계 고분자의 전자빔 조사 등에 의한 방사화학은 매우 중요하다.

고분자의 특성을 개질하기 위해 방사선을 조사하여 그래프팅 하는 기술은 매우 잘 알려져 있는 기술이다. 최근에는 이러한 특성을 이용하여 방사선 조사로 불소계 고분자의 개질을 통한 기능성 재료 연구에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 특히, 불소계 고분자 중에서 FEP 고분자는 다른 고분자와 비교하여 방사 안정성이 매우 우수하다고 알려져 있다. FEP 고분자에 여러 기능성 모노머를 그래프팅하여 여러 분야에 적용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중에서 특히, 연료전지 고분자 전해질 막으로서의 적용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 스타이렌이 그래프팅된 FEP 필름은 설포네이션 과정을 거쳐 H<sup>+</sup>을 교환 할 수 있기 때문에 연료전지의 고분자 전해질 막으로 적용이 가능하다. 방사 그래프팅 방법에 의해 제조된 연료전지 고분자 전해질 막은 나피온이나 다우막 등 기존의 상업용 막보다 훨씬 싸고, 3가지 중요 이점이 있다. (1) 별도의 필름 제조 공정 없이 상업용 필름을 개질할 수 있고, (2) 화학적 개시제나 촉매가 필요치 않으며, (2) 그래프팅율의 조절이 쉬우며, 조정 할 수 있는 실험변수가 많아, 용도에 맞게 그래프팅 할 수 있다. 알려진 대로 많은 연구자들이 연료전지 적용을 위한 FEP 필름의 그래프팅에 관한 많은 연구가 수행되고 있으나, FEP 필름의 방사 안정성에 관한 문헌은 찾기 힘들다.

본 연구에서는 FEP 필름과 동시 조사에 의해 그래프팅된 FEP 필름을 TGA, FT-IR, INSTRON 등을 이용해 열적, 기계적 특성과 화학적 결합 같은 방사 안정성에 관해 제시하였다.

## 실험

Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)FEP 필름은 미국 듀폰에서 생산되는 상업용 필름(125 $\mu$ m, 500A)을 사용하였다. FEP 필름은 30mm X 50mm 크기로 자르고 아세톤에서 24시간동안 세척하여 불순물을 제거하였다. 필름은 80 $^{\circ}$ C의 건조기에서 24시간동안 완전히 건조하여 깨끗한 fetridish에서 보관하여 추가적인 오염을 방지하고 사용하였다. 실험에 사용된 모노머 styrene은 Aldrich의 reagentplus(+99%)으로 추가적인 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 전자빔발생장치는 최대 빔 에너지 0.7MeV, 최대 빔전류40mA, 출력 25kW인 고전압전자빔가속기이다. 전자빔의 조사선량(Dose)는 빔 전류와 컨베이어의 이동속도를 변환하여 정밀하게 조절하였다.

전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 방법은 동시조사법(Simultaneous method)을 이용하여 실험을 수행하였다. 일정크기로 절단되어있는 FEP 필름을 styrene 모노머로 채워진 반응기에 담고 전자빔을 조사하여 그래프팅 반응을 수행하였다. 이때 전자빔 조사선량, 반응온도와 반응시간 등을 조정하여 각각 그래프팅율을 조절하였다. 그래프팅 반응 후 2시간동안 톨루엔에서 끓여 미반응 모노머와 호모 중합을 제거하였다. 그래프팅율은 그래프팅 전.후의 필름의 무게변화를 측정하여 계산되었다. 전자빔에 의해 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP 필름에 수소이온전도도를 부여하기 위해서, 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP필름을 디클로로메탄(dichloromethane)중 0.2M의 클로로술포산(chlorosulfonic acid)용액에 담구고 60 $^{\circ}$ C에서 8시간 동안 끓인 후 이를 다시 80 $^{\circ}$ C의 증류수에서 12시간동안 세척하고, 탈이온수(deionized water)에 보관함으로써 술포기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)가 치환된 FEP 필름을 제조 하였다. 제조된 샘플은 FT-IR, TGA, INSTRON등을 이용하여 그 특성 등을 측정 하였다.

## 결론

전자빔 조사분위기와(Air, N<sub>2</sub>)와 조사선량을 실험변수로 하여 전자빔 조사 후 FEP 원 필름의 화학적 결합구조 변화를 Fig.1에 나타내었다. FEP 필름은 불소계 고분자로서 C,F 로만 구성되어 있다. 980cm<sup>-1</sup>에서 존재하는 피크는 CF<sub>3</sub>의 그룹의 진동에 의한 C-F결합피크이고, 1150-1250cm<sup>-1</sup>에 존재하는 피크는 CF<sub>2</sub> 그룹의 진동에 의한 결합특성이다. 그림에서 보는 바와 같이 100kGy의 높은 조사선량이 조사 되어도 FT-IR 상에는 C-F 결합의 체인 절단 등 화학적 결합 구조의 변화는 나타나지 않고 있다. 대부분의 불소계 고분자는 용점이 300 $^{\circ}$ C 이상으로 매우 높고 결합 또한 매우 안정하므로 용점 이상에서도 안정성이 어느 정도 유지 되는데 FEP 또한 높은 용점과 함께 분해 온도 또한 상당히 높다. Fig.2은 TGA를 통해 FEP 필름의 분해온도에 대해 나타내었다. 높은 전자빔 조사선량에서도 FEP 필름의 분해온도에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 FEP필름이 전자빔에 의한 산화분해반응성에 대한 내구성이 우수하다고 판단된다. Fig.3은

반응온도를 45°C로 하고 전자빔 조사선량과 반응시간을 변수로 하여 그래프팅 반응을 수행한 결과이다. 그림에서와 같이 전자빔 조사선량과 반응시간이 증가 할수록 그래프팅율은 증가 하였다. 50, 100kGy의 높은 전자빔 조사 에너지에서 반응시간이 3시간 이 후 부터는 그래프팅율이 급속히 증가하여 각각 57.2%와 66.2%을 나타내었다. Fig.4는 전자빔이 조사된 FEP 필름의 인장강도를 측정 한 것이다. 5kGy 미만의 낮은 전자빔 조사선량에서는 체인 절단 없이 안정한 형태를 보이 나 5kGy 이상의 조사선량에서는 인장강도가 조금씩 약해지는 것을 확인 할 수 있다. elongation 또한 전자빔 조사선량이 증가 할수록 감소하고 있다. 이는 전자빔 조사에너지가 증가 할수록 일부 체인절단이 일어났으나 물성에 큰 영향을 미칠 만큼은 아니다. Fig.5는 그래프팅된 FEP 필름의 인장강도를 나타낸 것인데, 그래프팅율이 증가 할수록 인장강도는 약간 증가 하였다. 이는 FEP 필름과 스타이렌 모노머 간의 화학적 결합이 형성되어 증가하는 것으로 판단된다.

### 참고문헌

- 1) T. J. Schmidt, K. Simbeck, G. G. Scherer., journal of electrochemical society., 152, A93(2005)
- 2) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida., journal of membrane science., 256, 38(2005).
- 3) W. Becker, M. Bothe, G. Schmidy-Naake., die Angewandte makromolekulare chemie., 273, 57(1999).
- 4) Kho, Y.T. and Rho, Y.W., Chemical Industry and Technology., 12, 4(1994)
- 5) Choi, K.H., Lee, S.J., Shul, Y.G. and Lee, T.H., HWAHAK KONGHAK., 34, 171(1996)
- 6) K. Miyatake, Y. Chikashige, M. Watanabe., Macromolecules., 36, 9691(2003)
- 7) R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K Shahi, R. Rangarajan., Macromolecules., 37, 10023(2003)
- 8) M. Rikukawa, K. Sanui., progress in polymer science., 25, 1463(2000)
- 9) L. C. Klein, Y. Daiko, M. Aparicio, F. Damay., polymer., 46, 4504(2005).

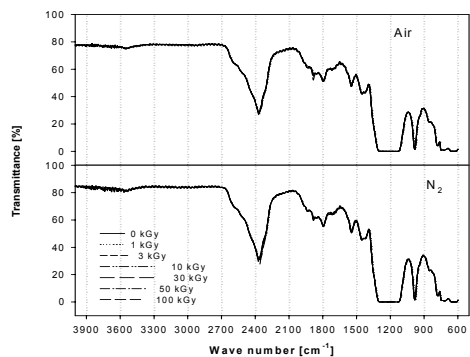


Fig.1 FT-IR spectra of the virgin FEP film and FEP film irradiated under air and N<sub>2</sub>.

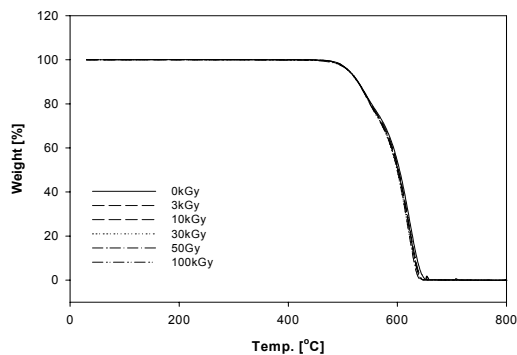


Fig.2 TGA thermograms of virgin and irradiated films.

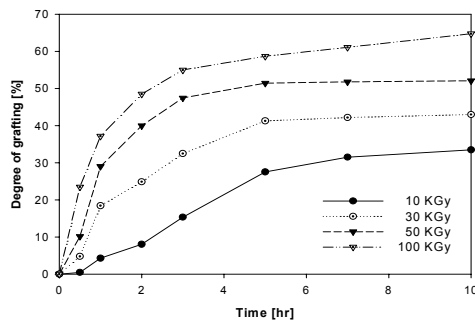


Fig.3 Degree of grafting versus grafting time at various doses; grafting temp.:45

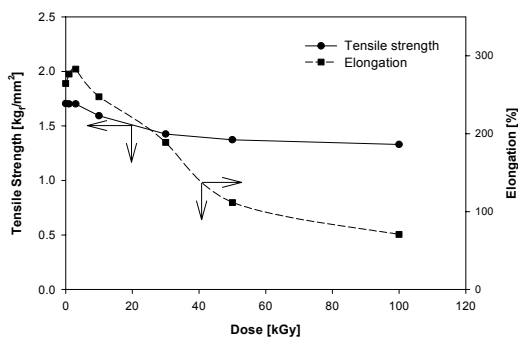


Fig.4 Tensile strength and elongation of virgin FEP films irradiated at various dosages

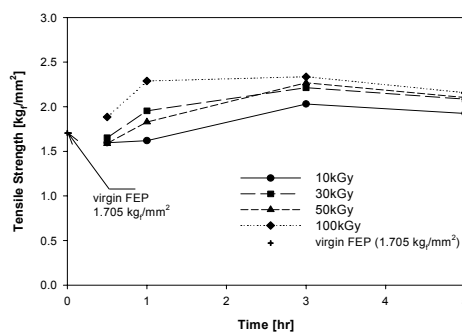


Fig.5 Changing of tensile strength in grafted FEP film with grafting times at several dosages.