

^{60}Co γ -선 조사에 의한 Poly(vinylidene fluoride)의 구조적 변화

이 청, 김기엽, 김평중, 김진아, 류부형*

한국원자력연구소, 동국대학교*

Structural Changes in ^{60}Co γ -Ray Irradiated Poly(vinylidene fluoride)

Chung Lee, Ki-Yup Kim, Pyeong-Jong Kim, Jin-Ah Kim, Boo-Hyung Ryu*

KAERI, Dongguk Univ.*

Abstract

The radiation-induced changes taking place in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to ^{60}Co γ -ray irradiation were investigated in correlation with the applied doses. Samples were irradiated in air at room temperature by ^{60}Co γ -ray to doses in the range of 200 to 1000 kGy. Various properties of the irradiated PVDF were studied using FTIR, differential scanning calorimetry (DSC) and gel fraction. ^{60}Co γ -ray irradiation was found to induce changes in chemical, thermal, structural properties of PVDF and such changes vary depending on the radiation dose.

Key Words : Radiation degradation, PVDF, DSC, Structural change

1. 서 론

불소수지는 일반적으로 우수한 열적, 화학적 안정성 및 기계적 특성을 지니는 것으로 알려져 있으며, 그중 Poly(vinylidene fluoride) (이하 PVDF)는 전기적 특성 및 내후성, 내구성 및 생체적합성 등이 특히 우수하며 가공이 용이하여 여러 분야에서 사용되고 있다[1]. 또 PVDF는 압전재료로 경량의 등각(等角) 특성, 저가이므로 침투성 의료용 화학 변환기 뿐만 아니라 PVDF 케이블, 초음파 변환기(ultrasonic transducer)의 압전소자 등의 재료로 유용하며 이러한 적용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[2-4]. 초음파 변환기의 응용은 일반 산업시설의 진단과 원자력발전소의 핵연료 설비(nuclear fuel assembly)에 대한 비파괴 검사법으로도 사용되고 있는 실정이다[5]. 이러한 원전 비파괴 검사에 사용되는 초음파 변환기의 핵심부품인 PVDF는 내방사선 특성에 열화가 발생할 수 있으며, 방사선 열화에 따른 PVDF의 압전 특성에도 영향을 미칠 수 있으나 근본적인 고분자의 구조 변화에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 PVDF의 방사선 열화에 따른 구조

적 변화를 관찰하기 위하여, ^{60}Co γ -ray 선원을 사용하여 방사선 가속열화한 PVDF의 FTIR, 시차주사열량분석 및 겔화율의 변화를 측정하였으며, 방사선 열화에 따른 PVDF의 열화메커니즘에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시편 및 방사선 조사

본 시험에 사용한 시편은 Goodfellow Cambridge 사(England)의 밀도 1.76 g/cm^3 , 두께 0.08 mm PVDF 필름을 사용하였다. 필름형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 ^{60}Co γ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr 의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 필름형상의 시편으로 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

2.2 측정

2.2.1 FT-IR

방사선 조사에 따른 PVDF 필름의 구조적 변화를

확인하기 위하여 FT-IR (Fourier transform infrared) spectrometer (Jasco model. FT-IR 600) 를 사용하여 분석하였다.

2.2.2 시차주사열량분석

미조사 및 방사선 조사한 PVDF의 시차주사열량 분석은 TA Instruments사의 Differential scanning calorimeter Model. Q1000을 사용하였다. 시차주사열량분석 곡선은 50~200℃까지 질소 분위기에서 10℃/min의 속도로 승온시키고 200℃에서 5분간 등온을 유지한 후, 다시 10℃/min의 속도로 50℃까지 냉각시키면서 측정하였다. 시차주사열량분석 곡선을 이용하여 방사선 조사에 따른 PVDF의 용융 온도, 재결정 온도 및 용융열(Heat of melting)을 측정하였으며, 결정화도(X_c)는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100}) \times 100 \quad (1)$$

여기서, ΔH_m 은 시료의 용융열이며, ΔH_{m100} 는 PVDF 시료의 100% 결정화에서의 용융열로 104.7 J/g에 해당한다[6].

2.2.3 겔화율

방사선 조사에 따른 PVDF의 겔화율 변화는 질소 분위기 중 50℃에서 100시간 동안 N,N-dimethyl acetamide (DMA)로 추출하여 측정하였다[7].

3. 결과 및 고찰

3.1 화학적 변화

방사선 조사와 미조사에 관계없이 모든 PVDF의 FT-IR 스펙트럼에서 2984와 3024 cm^{-1} 영역에서 CH_2 의 대칭, 비대칭 신축진동 피크를 보였으며,

1100~1400 cm^{-1} 영역에서 CF_2 피크를 나타내었다. 방사선 조사선량에 따라 CH_2 , CF_2 피크는 큰 변화를 나타내지 않았으나, 1730과 1850 cm^{-1} 영역에서 방사선 조사한 PVDF에서 피크를 형성하였다. 그림 1에 방사선 조사에 따른 PVDF의 FT-IR 스펙트럼 중 2000~1500 cm^{-1} 영역을 확대하여 나타내었다. 1730 cm^{-1} 영역에서 나타나는 피크는 PVDF의 탈불화수소 반응(dehydrofluorination)에 의해 형성된 탄소 이중결합($\text{C}=\text{C}$) 피크이며, 이 영역에서 나타난 피크면적의 증가로 가교반응이 진행되었음을 보여준다. 1850 cm^{-1} 영역의 피크는 공기 중 방사선 조사에 의한 산화반응으로 생성된 카르보닐($\text{C}=\text{O}$) 피크로, 조사선량의 증가에 따라 피크면적의 증가를 나타내어 산화반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 방사선 조사선량에 따른 PVDF의 탄소 이중결합과 카르보닐 피크에 해당하는 면적을 표 1에 나타내었다.

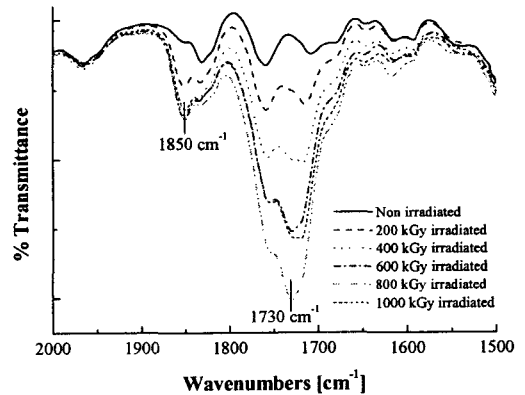


그림 1. 방사선 조사에 따른 PVDF의 FT-IR 스펙트럼.

표 1. 방사선 조사에 따른 PVDF의 FT-IR 측정 피크 면적 비교.

Radiation dose [kGy]	Peak areas of experimental peaks			Normalized peak areas	
	Peak position 3024+2984 cm^{-1}	Peak position 1850+1830 cm^{-1}	Peak position 1730 cm^{-1}	Peak position (1850+1830)/ (3024+2984)	Peak position 1730/ (3024+2984)
0	79.0428	8.32814	15.1481	0.1054	0.1916
200	81.1197	9.72889	19.534	0.1199	0.2408
400	87.3632	10.7698	23.9739	0.1233	0.2744
600	91.5718	11.5465	30.1446	0.1261	0.3292
800	97.2597	12.6212	37.0652	0.1298	0.3811
1000	90.1824	12.0707	31.6585	0.1338	0.3511

3.2 시차주사열량분석

그림 2에 방사선 조사에 따른 PVDF의 승온 DSC 곡선을 나타내었다. 그림에 나타난 것과 같이 미조사 PVDF의 용융온도는 168.2°C, 164.4°C 부근에서 2개의 피크를 보이고 있다. 2개의 용융온도가 존재하는 것은 2종류의 라멜라(lamellar) 두께분포가 각각 온도에 의존하기 때문이며, 저온측 용융피크는 원래 존재하던 결정의 용융에 의해 나타나며, 고온측 용융피크는 온도 상승에 의해 재배열된 결정의 용융에 기인한 것이다[8]. 방사선 조사선량의 증가에 따라 2개의 용융온도는 감소하고 있으나 저온측 용융온도의 감소가 더욱 현저히 나타나 2개의 피크는 분리되며, 고온측 용융피크는 서서히 소멸된다. PVDF의 전자선 조사에 따른 용융온도의 변화를 연구한 다른 문헌[8]의 경우는 800 kGy 정도의 고선량 조사에서 고온측 용융피크의 완전한 소멸을 보였다. 고선량 조사한 PVDF에서의 고온측 용융피크 감소는 이 영역에서 라멜라의 성장을 억제하여 재배열된 두꺼운 라멜라의 용융이 감소하기 때문이다. 또 방사선 조사선량이 증가함에 따라 FT-IR 측정 결과에서 나타난 것과 같이 탈불화수소 반응에 의해 가교와 산화반응이 촉진되며, 재배열된 두꺼운 라멜라가 완전히 소멸되어 단일 결정구조를 형성하게 된다.

방사선 조사에 따른 PVDF의 용융온도와 결정화도의 변화를 표 2에 나타내었다. 400 kGy까지의 방사선 조사선량에서 결정화도는 조사선량의 증가에 따라 증가하며, 이후 조사선량에 대해서는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다.

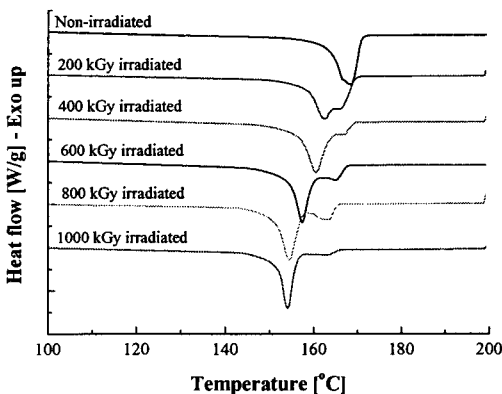


그림 2. 방사선 조사에 따른 PVDF의 승온 DSC 곡선.

이러한 현상은 방사선 조사에 의한 구조적 변화에 기인한 것으로 사료되며, Z. Zhudi *et al.*은 PVDF의 저선량 방사선 조사로 절단반응이 발생, 분자의 이동도를 증가시켜, 조사 중 아몰퍼스 영역에서 분자들의 결정화를 유도하여 용융열과 결정화도가 증가한 것으로 밝힌 바 있다[6]. 400 kGy 이후 나타나는 결정화도의 감소는 방사선 조사로 인하여 결정구조에 손상을 주기 때문인 것으로 보여지며, 용융온도의 감소 또한 미소결정의 결함 때문인 것으로 생각된다. 조사선량에 따른 용융온도의 변화는 PVDF의 방사선 가교반응, 산화로 인한 분해반응, 미소결정의 왜형(distortion)에 기인하는 것으로 보인다.

방사선 조사에 따른 PVDF의 냉각 DSC 곡선을 그림 3에 나타내었다. 재결정화가 나타나는 온도는 조사선량의 증가에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 미조사 PVDF에서는 약 146.6°C 부근에서 재결정화가 나타났으나 1000 kGy 조사

표 2. 방사선 조사에 따른 PVDF의 용융온도와 결정화도 변화.

Dose [kGy]	Melting temp. [°C]		Crystallinity (X_c) [%]
	Higher peak	Lower peak	
Virgin	168.15	164.43	35.62
200	165.58	162.25	41.51
400	165.66	160.3	43.46
600	165.03	157.27	42.08
800	163.03	154.32	42.53
1000	162.73	154.02	39.68

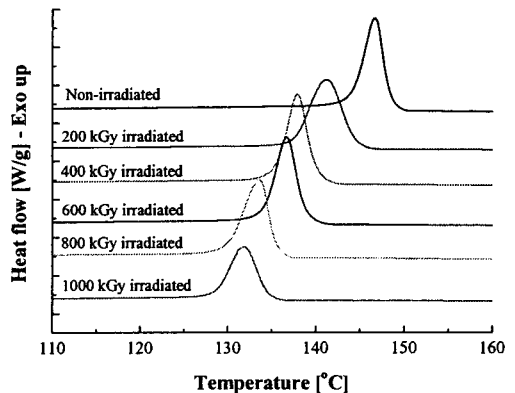


그림 3. 방사선 조사에 따른 PVDF의 냉각 DSC 곡선.

한 PVDF는 약 131.8°C 부근으로 감소하였다. 조사선량에 따른 재결정화 온도의 변화는 원래 존재하던 결정과 재배열된 결정의 영향인 것으로 보이며, 재배열된 결정은 단일결정 형태로 더욱 낮은 결정화 온도를 가지기 때문에 선량의 증가에 따라 재결정화 온도가 감소하는 것으로 해석된다.

3.3 겔화율

PVDF는 전리방사선에 노출되었을 때 가교반응이 급격하게 발생하는 것으로 알려져 있으며[9], 방사선에 의한 가교반응은 대부분 아몰퍼스 영역과 미소결정 표면에서 발생하게 된다. 그림 4에 방사선 조사에 따른 PVDF의 겔화율 변화를 나타내었다. 기존의 연구에 의하면[7], 방사선 조사로 인해 PVDF는 중량평균분자량이 증가하며 수평균분자량이 감소하는 것으로 보고된 바 있다. 중량평균분자량의 증가는 겔화율을 증가시키며, 수평균분자량의 감소는 아몰퍼스 영역에서의 미소결정을 형성시켜 분자의 이동도를 촉진시킨다. 그림 4의 본 연구결과도 기존의 연구와 잘 일치하고 있으며, FT-IR 스펙트럼에서 나타난 바와 같이, 조사선량의 증가에 따른 탈불화수소 반응에 기인하여 가교도의 증가가 나타난 것으로 보인다.

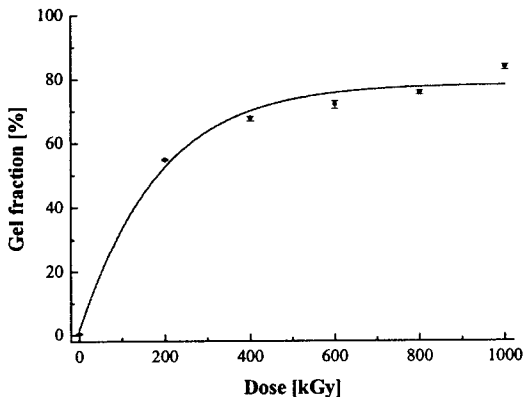


그림 4. 방사선 조사에 따른 PVDF의 겔화율.

4. 결론

PVDF의 방사선 조사에 따른 구조적 변화를 연구하였다. 조사선량의 증가에 따라 PVDF의 탈불화수소 반응으로 인하여 산화 및 가교반응이 증가하였으며, 이로 인해 용융온도는 감소, 겔화율은 증

가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] M. M. Nasef, and K. Z. M. Dahlan, "Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films", *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res.*, Vol. B 201, p. 604, 2003.
- [2] L. F. Brown, and J. L. Mason, "Disposable PVDF ultrasonic transducers for non-destructive testing application", *IEEE Trans. on UFFC*, Vol. 43, No. 4, p. 560, 1996.
- [3] B. Mazurek *et al*, "Piezoelectric PVDF cables", *Proc. of 6th ICPADM*, p. 1041, 2000.
- [4] W. Shuduo, "Polyvinylidene fluoride film sensors and applications", *Proc. of 7th Int'l Symp. Electrets*, p. 923, 1991.
- [5] J. C. Machado *et al*, "An ultrasonic probe for NDT inspection of fuel assembly used in nuclear power plant reactors", *Proc. of 15th WCNDT*, 2000.
- [6] Z. Zhudi, C. Jim, and C. Xinfang, "Crystallite damage studies on irradiated poly(vinylidene fluoride)", *Radiation Physics and Chemistry*, No. 43, p. 523, 1994.
- [7] Z. Zhudi, Y. Wenxue, and C. Xinfang, "Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinyl fluoride)", *Radiation Physics and Chemistry*, No. 65, p. 173, 2002.
- [8] M. M. Nasef *et al*, "Investigation of electron irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films", *Polymer Degradation and Stability*, No. 75, p. 85, 2002.
- [9] D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation effects on polymers", ISBN 1-85166-563-3, p. 360, Elsevier Science Publishers, 1991.