

PVDF의 내방사선 특성 향상을 위한 산화방지제 첨가효과

김기엽, 이 청, 류부형*, 임기조**

한국원자력연구소, 동국대학교*, 충북대학교**

The Effect on Antioxidant for Improving to Radiation Resistance on Irradiated PVDF

Ki-Yup Kim, Chung Lee, Boo-Hyung Ryu* and Kee-Joe Lim**

KAERI, Dongguk Univ.*, Chungbuk Nat'l Univ.**

Abstract : The dielectric relaxation properties of ⁶⁰Co gamma-ray irradiated Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) containing various antioxidants have been investigated for radiation degradation. Cole-Cole's circular arcs were induced from the results of temperature and frequency dependency of dielectric properties with radiation dose. The magnitude of polarization of PVDF was decreased by adding antioxidants. The values of dielectric relaxation intensity calculated by using the Cole-Cole's circular arcs showed a certain tendency for radiation degradation.

Key Words : Radiation, PVDF, Antioxidant, Dielectric relaxation

1. 서 론

불소수지는 일반적으로 우수한 열적, 화학적 안정성 및 기계적 특성을 지니는 것으로 알려져 있으며, 그 중 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 압전 재료로 경량의 등각(等角) 특성, 저가이므로 침투성 의료용 화상변환기 뿐만 아니라 PVDF 케이블, 초음파 변환기(ultrasonic transducer)의 압전소자 등의 재료로 유용하며 이러한 적용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [2, 3]. 초음파 변환기의 응용은 일반 산업시설의 진단과 원자력발전소의 핵연료 설비(nuclear fuel assembly)에 대한 비파괴 검사법으로도 사용되고 있는 실정이다[4]. 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.

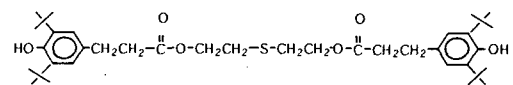
본 연구에서는 PVDF의 내방사선 특성을 향상시키기 위해 4종의 산화방지제를 선정, 배합하였으며, ⁶⁰Coγ-ray 선원을 사용하여 방사선 가속열화한 PVDF의 유전완화특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

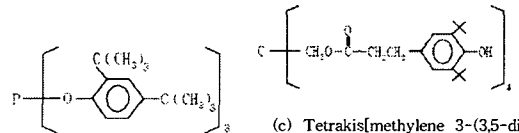
2.1 시편 제작 및 방사선 조사

본 시험에 사용한 시편은 Aldrich사의 밀도 1.76 g/cm³, 파우더 형태의 PVDF를 사용하였다. 내방사선 특성 향상을 위한 산화방지제는 1차, 2차 산화방지제로 Songnox사의 Songnox 1010, Songnox 1035, Songnox 1680, Songnox 6260을 5 phr의 양으로 하여 PVDF 파우더와 Brabender 및 핫프레스를 이용하여 혼련, 성형하였다. 첨가한 산화방지제의 구조를 그림 1에 나타내었다.

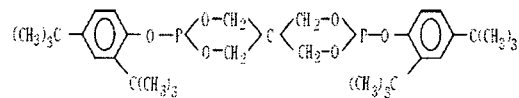
순수한 PVDF를 PVDF-1으로 하였으며, Songnox 1010, 1035, 1680, 6260을 각각 배합한 것을 PVDF-2 ~ PVDF-5로 명명하였다. 제작된 필름형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 ⁶⁰Coγ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다.



(a) Thiodiethylene bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (songnox 1035)



(b) Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (songnox 1680)
(c) Tetrakis[methylene 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane (songnox 1010)



(d) Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite (songnox 6260)

그림 1. 산화방지제의 분자구조.

2.2 측정

제작 및 방사선 조사한 시편의 유전율과 유전손실계수의 측정은 유전측정장치(TA Instrument Co., Type 2970)를 이용하였다. 두 금(gold) 전극 사이에 두께 0.1 mm의 시편을 장착하고, -50℃에서 150℃까지 2.5℃/min의 속도로 승온시키면서 유전율과 유전손실계수를 측정하였다. 인가주파수는 1 Hz에서 100 kHz까지 변화시키면서 교류 1V의 정현파 전압을 인가, 교류전계를 생성시켜 시편을 분극시키고 이로 인해 나타나는 위상각의 차이를 이용하

여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

측정한 PVDF 시편의 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 사이 온도에 관한 ϵ_r' 과 ϵ_r'' 은 산화방지제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 유사한 경향을 나타내었다. 전반적으로 100 kHz에서 측정된 ϵ_r'' 값은 -50°C 부근에서 급격히 증가한 후 약 50°C 에서 서서히 감소하였으며, 이는 PVDF의 유리전이온도인 -40°C 부근에서 나타나기 때문에 주쇄 세그먼트의 운동에 관련된 쌍극자 분극인 α 분산으로 해석된다. 동시에 ϵ_r'' 값은 약 -5°C 부근에서 피크를 나타내고 있으며 이 또한 α 흡수에 기인한 것으로 보인다. 방사선 조사에 따른 ϵ_r'' 피크값에서의 온도는 조사선량 증가에 따라 상승하였다.

그림 3은 방사선 미조사 및 1000 kGy 조사한 PVDF 시편의 온도 및 주파수 의존성으로 도출한 Cole-Cole의 원호를 나타낸 것이다. 산화방지제를 첨가, 미첨가한 경우 모두 방사선 조사선량 증가에 대해 원호의 반경이 감소하는 형태를 나타내었다. 유전완화강도($\Delta\epsilon$)는 발생한 분극의 크기를 나타내며, Cole-Cole의 원호에서 원호의 반경으로 표시된다. A. M Jeffery와 D. H. Damon 등은 이러한 유전완화특성은 이온전도에 기인하는 것으로 Ethylene propylene rubber 재료를 이용하여 해석하였으나[5], 본 연구에서 사용한 PVDF에서는 반대의 경우를 보였다. 일례로 800, 1000 kGy 조사한 경우 유전완화강도는 미조사, 200, 400, 600 kGy 조사한 경우에 비하여 급격히 감

소하였다. 이것은 방사선 조사로 유기된 쌍극자 및 불순물들이 800 kGy 조사시 급격히 소멸되어, 800 kGy 이상의 방사선 조사시 유기 하전입자들의 재결합과 붕괴가 지배적인 것으로 해석된다. 이러한 현상은 방사선 조사에 의해 유기된 쌍극자의 생성과 붕괴가 경쟁적으로 발생하여 재결합된 분자들이 순수한 PVDF의 경우보다 더욱 안정되기 때문인 것으로도 생각된다.

그림에서 산화방지제 함유 PVDF의 방사선 미조사시 유전완화강도는 순수한 PVDF의 경우보다 작게 나타났다. 이것은 PVDF의 배합과정에서 수지의 열분해가 발생하여 이러한 분해 부산물들이 첨가한 산화방지제와 작용한 것으로도 해석된다. 반대로, 산화방지제를 함유한 PVDF의 1000 kGy 조사시 유전완화강도는 PVDF-1의 경우에 비해 증가하였는데, 이는 고선량 방사선 조사에 의해 분해된 산화방지제의 부산물이 불순물로 작용하였기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

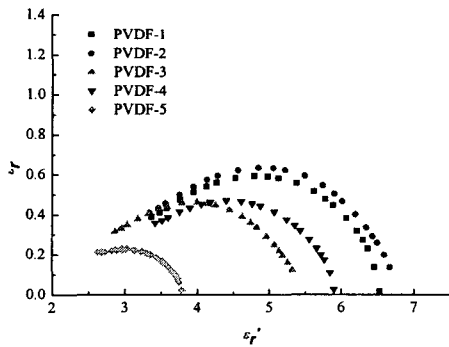
본 연구에서는 산화방지제를 함유한 PVDF의 방사선 조사에 따른 유전완화특성을 측정하였다. PVDF의 유전완화강도는 방사선 조사로 생성된 하전입자들의 재결합 및 재결합된 분자들로 인하여 방사선 조사선량 증가에 대해 감소하였다. 산화방지제를 첨가한 경우 방사선 미조사시 분극의 크기는 순수한 PVDF에서보다 감소하였으나, 고선량 조사한 경우는 첨가한 산화방지제의 분해로 인한 부산물들이 불순물로 작용하였다.

감사의 글

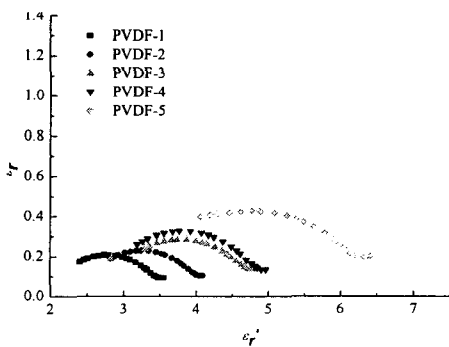
본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지원을 받았기에 감사드립니다.

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. B201, 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] 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.
- [5] A. M Jeffery and D. H. Damon, "Dielectric relaxation properties of filled ethylene propylene rubber", *IEEE Trans. on DEI*, Vol.2, No.3, p. 394, 1995.



(a) 미조사



(b) 1000 kGy 조사

그림 3. 산화방지제 첨가에 따른 PVDF의 Cole-Cole 원호.