

## 다양한 환경에서 감마선으로 조사된 불소고분자 필름들의 구조 및 열적/물성 변화

최지선 · 손준용 · 신준화<sup>†</sup>

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부  
(2013년 12월 16일 접수, 2014년 1월 28일 수정, 2014년 2월 12일 채택)

### Changes in the Chemical Structure and the Thermal/Physical Properties of Fluoropolymer Films Induced by Gamma Irradiation under Various Environments

Ji Sun Choi, Joon-Yong Sohn, and Junhwa Shin<sup>†</sup>

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute,  
Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geungu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received December 16, 2013; Revised January 28, 2014; Accepted February 12, 2014)

**초록:** 본 연구에서는 다양한 환경에서 방사선 조사된 불소고분자 필름(PTFE, FEP, PFA, PVDF 및 ETFE)들의 화학 구조 및 물성 변화를 관찰하였다. 방사선은 Co<sup>60</sup> 감마선을 사용하였으며, 공기 분위기와 질소 분위기 및 진공 상태에서 조사하였다. 방사선 조사된 불소고분자 필름의 FTIR 분석을 통하여 방사선에 의해 생성된 라디칼이 공기 중 산소와 반응하여 산화반응이 진행되었음을 확인하였다. 또한 DSC를 이용하여 방사선 조사에 의해 변화되는 불소고분자의 용융열 및 결정화도를 관찰하여 고분자 구조에 따른 질단 및 가교반응을 확인하였다. 인장 강도 실험을 통하여 방사선 조사 환경에 따른 불소고분자의 물성 변화를 관찰한 결과 공기 분위기에서 조사된 불소고분자 필름들의 기계적 물성이 현저히 떨어지는 것을 관찰하였다.

**Abstract:** In this study, the changes in the chemical structure and the physical property of fluoropolymer films (PTFE, FEP, PFA, PVDF, and ETFE) induced by Co<sup>60</sup> gamma ray in air, N<sub>2</sub>, and vacuum environments were investigated. FTIR spectra of the irradiated fluoropolymers indicate that the oxidation proceeded by the reaction of radicals generated by irradiation with oxygen in air. The changes in the heat of fusion and the degree of crystallinity of the irradiated fluoropolymers were investigated using DSC and the results indicate that the scission and crosslinking reactions of the irradiated fluoropolymers were largely influenced by the chemical structure. It was also found that the mechanical property of the irradiated fluoropolymer films under an air atmosphere was significantly decreased.

**Keywords:** radiation, irradiation, fluoropolymer.

## 서 론

전자선 또는 감마선과 같은 방사선을 이용한 고분자 가공 기술은 오래 전부터 널리 알려진 기술로서 최근에는 적용분야가 다양해지고 기술의 발전 또한 무척 빨라지고 있다.<sup>1-4</sup> 고분자에 방사선을 조사할 경우 고분자 사슬의 구조 및 조사 환경에 따라 가교(crosslinking), 분해(degradation), 산화(oxidation)와 같은 화학적 변화를 유도할 수 있으며, 또한 방사선 조사와 함께 단량체를 함께 반응시킬 경우 방사선 조사된 고분자 사슬에 새로운 고분자 사슬을 접목시키는 그래프팅(grafting) 반응을 가능하게 할 수 있다. 고분자 가공 분야에서 방사선 적용의 장점은 개시제가 필요 없으며, 저온이나

상온에서도 화학반응을 일으킬 수 있기 때문에 열이나 불순물에 민감한 생체재료(biomaterial) 또는 고압절연체 제조 등에 유리하다. 또한 공정이 비교적 간단하고 단시간에 처리가 가능하기 때문에 에너지 소비가 적다는 장점을 가지고 있어 내열전선, 타이어, 수화젤, 전지 분리막 및 복합재료 등 다양한 분야에서 방사선이 산업적으로 활용되고 있다.<sup>5-11</sup>

고분자 재료에 방사선을 조사하면 고분자 사슬간 결합이 이루어져 분자량이 증가되는 가교반응이 일어나거나 사슬이 절단되어 분자량이 감소하게 되는 분해반응이 일어나게 되는데 일반적으로 고분자의 화학 구조와 방사선 조사 환경에 따라 가교와 분해반응이 동시에 일어나거나 어느 한쪽이 우세하게 일어나게 된다. 예를 들면 고분자 가교가 잘 일어나는 것으로 알려진 폴리에틸렌은 공기 중에서 낮은 방사선 선량으로 오래 조사하게 되면 가교보다는 산화반응에 의해 사슬

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: shinj@kaeri.re.kr

**Table 1. Commercially Available Fluoropolymers**

| Name   | Abbreviation | Structure                            |
|--|--------------|--------------------------------------|
| Poly(tetrafluoroethylene)                                | PTFE         | $-(CF_2CF_2)_n-$                     |
| Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)         | FEP          | $-(CF_2CF_2)_m-(CF_2CF(CF_3))_n-$    |
| Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) | PFA          | $-(CF_2CF_2)_m-(CF_2CF(OC_3F_7))_n-$ |
| Poly(vinylidene fluoride)                                | PVDF         | $-(CF_2CH_2)_n-$                     |
| Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)                   | ETFE         | $-(CF_2CF_2)_m-(CH_2CH_2)_n-$        |

이 절단되는 것이 우세하게 진행되며, 사슬 절단이 잘 일어나는 불소고분자인 테프론의 경우에는 진공 혹은 비활성 기체 분위기상태의 고온에서 조사되면 가교가 더 잘 일어나게 된다. 이처럼 방사선에 의한 고분자 사슬의 가교와 절단은 고분자 물질의 물리화학적 성질을 변화시켜 고분자 가공에 중요한 화학작용이라 할 수 있다.<sup>1,5,11-14</sup>

불소고분자는 분자 중에 불소를 함유한 합성 고분자를 말하며, 뛰어난 내열성, 내약품성, 내후성 등은 물론, 특유의 비점착성, 저마찰성을 가지고 있기 때문에 화학공업, 전기·전자공업, 기계 공업, 항공기 산업에서부터 가정용품에 달하는 넓은 분야에 쓰이고 있다.<sup>15-20</sup> 불소고분자는 화학적 성분에 따라 크게 두 가지 형태의 종류로 나뉠 수 있다. 주사슬이 탄소와 불소로만으로 이루어진 불소고분자(fluoropolymer; PTFE, FEP, PFA 등)와 주사슬이 탄소와 불소 이외에 수소 등의 다른 원소로 이루어진 부분불소고분자(partially fluorinated polymer; PVDF, ETFE 등)로 나뉠 수 있다(Table 1).<sup>9,16,17,21</sup> 불소고분자는 물리·화학적으로 매우 안정하다는 장점에도 불구하고 다른 재료들과의 혼합 및 합성이 쉽지 않다는 단점을 가지고 있으나 방사선을 이용하게 되면 불소고분자 가공을 보다 용이하게 할 수 있다. 방사선에 의해 사슬 절단이 쉽게 일어나는 성질을 이용하여 제조한 낮은 분자량의 PTFE는 윤활성이 높은 왁스로써 사용되어 윤활제, 이형제 및 잉크 등에 사용이 가능하다. 뿐만 아니라, 사슬 절단과 가교반응을 이용하여 표면 개질을 보다 용이하게 할 수 있으며, 방사선 그래프팅법을 이용하여 친수성 작용기를 도입시킨 연료전지 및 2차전지 분리막 등 다양한 분야에서 응용이 가능해진다.<sup>3,5,10,11,13,22</sup>

본 연구에서는 불소고분자의 방사선 조사 환경, 즉, 공기, 질소 그리고 진공상태의 다양한 환경에서 감마선을 조사하여 고분자 필름의 물성에 미치는 영향에 대해 관찰하고자 하였으며, 특히 활성기체인 공기 중의 산소 분자가 고분자 필름에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.  $Co^{60}$  감마선을 사용하여 다양한 구조의 불소고분자 필름(PTFE, FEP, PFA, PVDF 및 ETFE)을 상온에서 조사한 후, 변화되는 화학 구조 및 특성을 관찰하였다. 또한 조사 후 변화된 기계적 특성 및 결정화도를 측정하여 불소고분자 구조에 따른 사슬 절단 및 가교 결합 반응에 관하여 연구하였다.

## 실 험

**시료준비.** 100  $\mu m$  두께의 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP), poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylene vinyl ether) (PFA) 필름은 Universal Co., Ltd.(Japan)에서 구입하였고, poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) 필름은 Asahi Glass Co., Ltd.(Japan)에서 구입하였다. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)은 Goodfellow Corp.(USA)에서 구입하여 사용하였다. 각 필름들을 5 cm×10 cm 크기로 자르고, 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 세척한 후 건조하여 시료를 준비하였다.

**방사선 조사.** 불소고분자 필름들은 알루미늄 팩 안에 넣은 후 공기, 질소 분위기 그리고 진공 상태에서  $Co^{60}$ 에서 발생되는 감마선으로 상온에서 20~160 kGy의 선량(10 kGy/h 선량률)으로 조사하였다. 공기 중의 샘플은 고분자 필름들이 서로 겹치지 않게 나열하여 공기 중에 노출시켜 주었고, 질소 분위기를 형성하기 위해서는 필름을 알루미늄 팩 안에 넣어 질소 기체를 불어 넣은 후 실링기를 사용하여 밀봉하였다. 또한 vacuum sealing machine을 사용하여 알루미늄 팩 안의 공기가 제거된 진공상태를 만들어 주었다.

**IR 분석.** 조사된 불소고분자 필름들은 적외선 스펙트럼 (FTIR spectrometer, Bruker, Tensor-37) 분석 장비를 이용하여 4000-400  $cm^{-1}$ 의 파장 범위에서 transmittance를 측정하여 분석하였다.

**시차주사열량 분석.** 방사선 조사된 불소고분자 필름들의 시차주사열량 분석은 시차열량분석 장비(TA: DSC Q100)를 사용하여 측정하였다. 챔버 안에 시료를 넣고 질소 분위기에 10  $^{\circ}C/min$ 의 속도로 승온시키며 30~350  $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 측정하였다. 시차주사열량 분석을 통해 방사선 조사에 의한 고분자필름들의 용융온도 및 용융열( $\Delta H_f$ )을 측정함으로써 시료들간의 결정화도 차이를 비교 분석하였다. 결정화도( $X_C$ )는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X_C = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $\Delta H_f^0$ 는 시료의 100% 결정화에서의 용융열을 말하며, PTFE, FEP, PFA, PVDF 및 ETFE 시료의 값은 각각

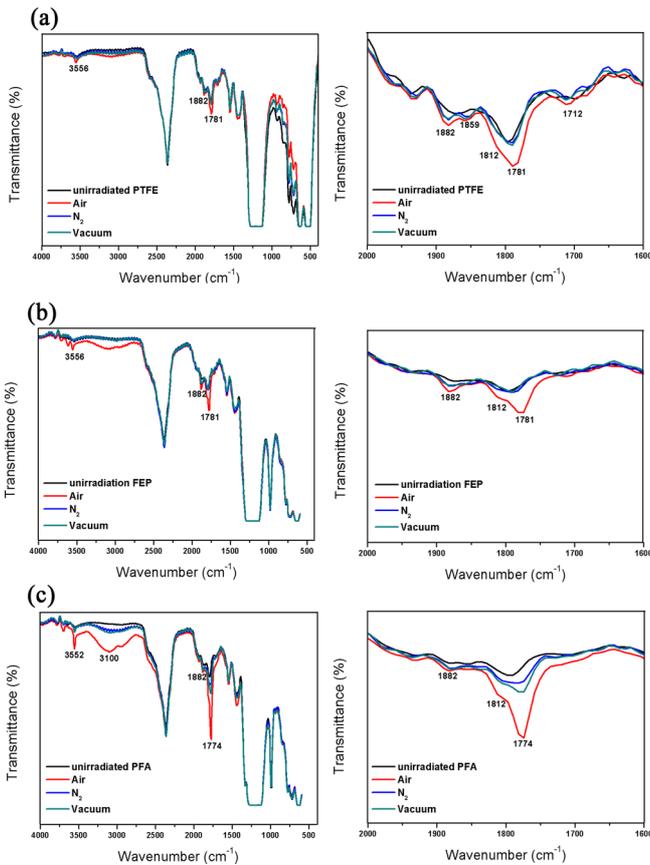
85.4, 87.9, 82, 104.6 그리고 113.4 J/g로써 여러 문헌을 통해 보고 되었다.<sup>23-25</sup>

**인장 강도 측정.** 인장 강도는 INSTRON series IX(Instron Co., Universal Testing System Model 4400)을 이용하여 측정하였다. 불소고분자 필름 시편은 ASTM 규격에 따른 비율(5.3 mm×50 mm)로 준비하였다. 실험은 상온에서 실시하였으며 변형속도는 50 mm/min으로 설정하여 측정하였다.

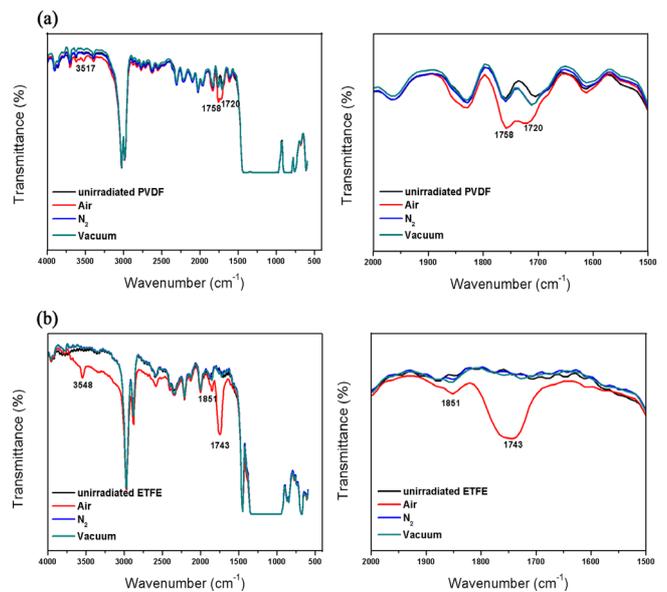
### 결과 및 토론

Figure 1과 Figure 2는 공기, 질소 그리고 진공 분위기에서 방사선 조사 후 변화되는 불소고분자(PTFE, FEP, PFA, PVDF 및 ETFE) 필름의 FTIR spectra를 보여준다. Figure 1의 (a), (b), (c)는 PTFE, FEP 및 PFA 필름의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것으로써, 방사선 조사 후의 필름에서 1882, 1859, 1812, 1781, 1774, 1712 cm<sup>-1</sup> 그리고 3500-3000 cm<sup>-1</sup> 부근에서 새로운 피크가 관찰되었다. 1882 cm<sup>-1</sup>는 acid fluoride 그룹(-COF)의 carbonyl stretching(C=O) 피크로써, 산소가 존재하는 공기 분위기에서 방사선 조사에 의해 생성된 라디칼들이 산소와

반응하게 되어 고분자 사슬에 -COF 그룹이 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>8,15,26-28</sup> 이 피크는 질소와 진공 분위기에서 조사된 필름에서도 상대적으로 작은 크기로 관찰되었는데, 이는 방사선 조사 후 물성 평가를 위해 공기 중에 노출되면서 불소고분자 결정영역에 남아있던 라디칼이 공기 중의 산소와 결합하여 형성된 것으로 보여진다. 1859, 1812, 1781과 1774 cm<sup>-1</sup>는 carboxylic acid group(-COOH)의 carbonyl stretching (C=O) 피크로써, 방사선 조사에 의해 생성된 -COF 그룹들이 공기 중의 수분에 의해 가수분해 되면서 -COOH를 생성하였음을 의미한다. 조사된 시료를 공기 중에 노출시킴에 따라 -COF 피크는 점점 줄어들고 -COOH 피크는 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>8,15,26</sup> 방사선으로 조사된 PTFE 필름의 경우 1712 cm<sup>-1</sup>에서 olefin 그룹(-CF=CF-)의 피크가 관찰되었다. -CF=CF- 그룹은 방사선에 의해 고분자 사슬이 분해되면서 고분자 사슬의 말단에 형성되어지는 것으로 알려져 있다.<sup>8,15,26</sup> 또한 3500-3000 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되는 피크는 carboxylic acid 그룹의 -OH stretching 피크를 나타낸다.<sup>8,15,26</sup> 따라서 이와 같은 결과를 통해 산소가 존재하는 공기 분위기에서 PTFE, FEP 및 PFA 필름이 조사되었을 경우 고분자 사슬에 형성된 라디칼과 산소가 반응하여 급속히 산화가 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 2의 (a)와 (b)는 PVDF와 ETFE 필름의 FTIR spectra를 나타낸 것이다. 1851, 1758, 1743 cm<sup>-1</sup> 그리고 1727 cm<sup>-1</sup> 영역에서 변화된 피크가 관찰되었는데, 이는 carbonyl 그룹(C=O) 피크로써 방사선에 의해 생성된 라디칼이 공기 중의 산소분자와 반응하여 형성된 것으로 보여진다.<sup>29-33</sup> 뿐만 아니라, 3500-3000 cm<sup>-1</sup> 부근에서 -OH 그룹 피



**Figure 1.** FTIR spectra of (a) PTFE; (b) FEP; (c) PFA irradiated in air, N<sub>2</sub> and vacuum at room temperature with unirradiated PTFE, FEP, and PFA.



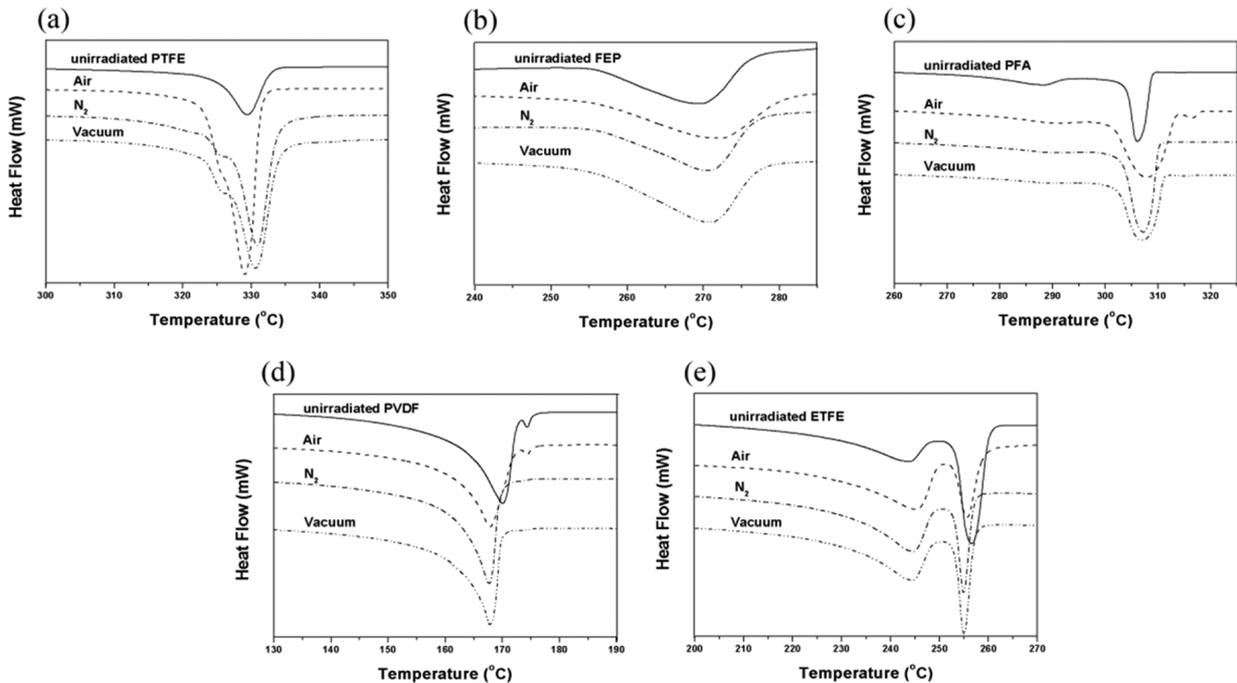
**Figure 2.** FTIR spectra of (a) PVDF; (b) ETFE irradiated in air, N<sub>2</sub> and vacuum at room temperature with unirradiated PVDF and ETFE.

크를 함께 관찰하였다. 질소 기체와 진공 분위기에서 조사된 PVDF와 ETFE 필름에서는 산소와 관련된 화학적 변화를 관찰할 수 없었다. 본 실험을 통해 부분불소고분자인 PVDF와 ETFE는 불소고분자와 비교하여 산소가 존재하지 않는 조건에서 조사되었을 경우에는 조사 후에 공기 중에 노출이 되어도 산화반응이 잘 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

Figure 3은 방사선 조사 환경에 따른 불소고분자 필름의 시차주사열량분석(DSC) 결과를 나타낸 그래프이다. 본 연구에서는 조사 환경에 의한 불소고분자의 결정성 변화를 관찰하기 위하여 공기 및 질소 분위기, 그리고 진공상태에서 조사된 필름의 결정화도를 DSC를 이용하여 측정하였다. 방사선에 의해 조사된 고분자는 주로 무정형 영역에서 가교 결합과 사슬 절단 과정이 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>26,34</sup> 방사선 조사 전후의 불소고분자 필름에 대한 결정화도는 Table 2에 제시하였다. DSC분석 결과로부터 각 필름의 용융열( $\Delta H_f$ )을 확인하였고, 이 값을 통해 식 (1)을 이용하여 결정화도를 계산하였다. Figure 3의 (a), (b), (c)는 각각 불소고분자인 PTFE, FEP 및 PFA 필름의 DSC 분석 결과로써, 방사선 조사에 의해서 각 필름의 용융열이 증가되었음을 확인하였는데, 특히 다른 조사 환경에 비해 공기 분위기에서 용융열이 크게 증가되었음을 관찰할 수 있었다. 방사선 조사에 의해 용융열이 증가되는 현상은 무정형 영역에 존재하던 고분자 사슬이 방사선에 의해서 절단된 후 재배열 과정을 통해 일부 절단된 사슬이 결정 구조를 형성하게 되어 결정화도가 증가되는 것

으로 보고되고 있으며,<sup>9,26,35</sup> 본 실험을 통해 산소가 존재하는 공기 분위기에서 방사선을 조사할 경우 불소고분자 사슬이 더 많이 절단되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3의 (d)와 (e)는 부분불소고분자 필름인 PVDF와 ETFE 필름의 DSC 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다. 부분 불소고분자 필름의 경우, 불소고분자와는 달리 방사선 조사에 의해서 용융점과 용융열이 감소하여 결정화도가 감소하는 것을 관찰하였다. 이전 문헌에<sup>36</sup> 따르면 주사슬이  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CF}_2$ 의 분자로 이루어진 PVDF, ETFE와 같은 부분불소고분자는 방사선 조사된 후에  $\text{CH}_2$ 에서의 수소와  $\text{CF}_2$ 에서의 불소가 이탈하게 되는 탈불산(-HF)반응이 일어나게 되며, 탈불산반응 과정 중에 형성된 라디칼들은 서로 가교반응을 이루거나 이중결합을 이루는 것으로 알려져 있다. 따라서 PVDF와 ETFE 필름은 방사선 조사에 의해 사슬의 가교반응과 절단반응이 동시에 일어나게 되며, 형성된 가교 구조는 절단된 고분자 사슬의 재배열을 방해하여 결정화도가 증가되지 않고 오히려 결정성 영역에 손상을 주기 때문에 결정화도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.<sup>9,30,37-39</sup> 본 실험에서는 조사 환경에 상관없이 부분불소고분자의 결정화도가 감소되는 것을 관찰하였고 이러한 결과는 공기 분위기에서의 방사선 조사에 의한 진행되는 산화반응이 결정화도에 큰 영향을 주지 않음을 의미한다. 또한 Table 2에서 보여주는 결정화도 결과를 통해 조사 환경에 크게 상관없이 고분자의 구조적인 차이로 인한 가교반응 및 사슬 절단반응을 확인할 수 있었다. 불소고분자는

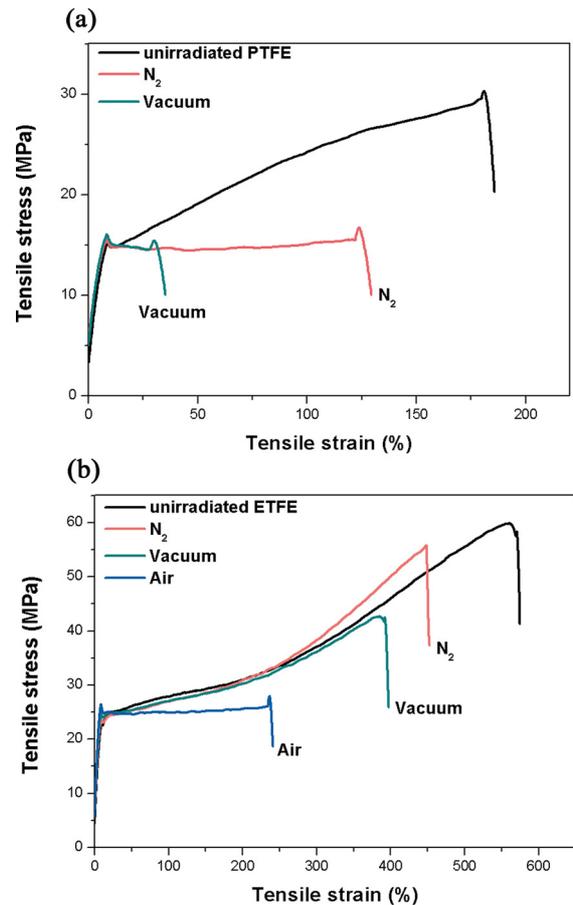


**Figure 3.** DSC thermograms of (a) PTFE; (b) FEP; (c) PFA; (d) PVDF; (e) ETFE irradiated in air,  $\text{N}_2$  and vacuum at room temperature with unirradiated PTFE, FEP, PFA, PVDF, and ETFE.

**Table 2. Variation of Heat of Fusion, Melting Temperature and Crystallinity of Fluoropolymer Films in Various Irradiation Atmospheres**

|      |                |         | $\Delta H_{\text{fusion}}$<br>(J/g) | Melting<br>temp.<br>(°C) | Crystallin-<br>ity ( $X_c$ )<br>(%) |
|------|----------------|---------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| PTFE | Unirradiated   |         | 22.73                               | 329.48                   | 26.6                                |
|      | Air            | 20 kGy  | 57.04                               | 328.97                   | 66.79                               |
|      |                | 70 kGy  | 59.62                               | 328.48                   | 69.81                               |
|      |                | 160 kGy | 68                                  | 328.55                   | 79.6                                |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 60.75                               | 330.73                   | 71.1                                |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 59.97                               | 330.27                   | 70.2                                |
| FEP  | Unirradiated   |         | 13.31                               | 270.11                   | 15.14                               |
|      | Air            | 20 kGy  | 16.46                               | 271.18                   | 18.72                               |
|      |                | 70 kGy  | 18.36                               | 271.97                   | 20.88                               |
|      |                | 160 kGy | 19.14                               | 272.59                   | 21.77                               |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 17.27                               | 271.01                   | 19.64                               |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 18.28                               | 271.13                   | 20.79                               |
| PFA  | Unirradiated   |         | 25.65                               | 306.16                   | 31.28                               |
|      | Air            | 20 kGy  | 26.58                               | 306.84                   | 32.4                                |
|      |                | 70 kGy  | 34.72                               | 307.01                   | 42.34                               |
|      |                | 160 kGy | 42.36                               | 307.63                   | 51.65                               |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 35.17                               | 307.13                   | 42.89                               |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 35.04                               | 307.15                   | 42.73                               |
| PVDF | Unirradiated   |         | 43.69                               | 168.95                   | 41.76                               |
|      | Air            | 20 kGy  | 41.39                               | 168.87                   | 39.56                               |
|      |                | 70 kGy  | 39.12                               | 168.74                   | 37.39                               |
|      |                | 160 kGy | 38.52                               | 166.22                   | 36.82                               |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 40.19                               | 167.61                   | 38.42                               |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 39.38                               | 167.53                   | 37.64                               |
| ETFE | Unirradiated   |         | 39.44                               | 256.63                   | 34.77                               |
|      | Air            | 20 kGy  | 35.51                               | 256.2                    | 31.3                                |
|      |                | 70 kGy  | 33.66                               | 255.94                   | 29.68                               |
|      |                | 160 kGy | 32.45                               | 255.77                   | 28.61                               |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 34.36                               | 254.97                   | 30.29                               |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 38.61                               | 255.01                   | 34.04                               |

방사선 조사 선량이 증가함에 따라 결정화도가 증가함을 보이며 방사선 조사에 의해 사슬 절단반응이 가교반응보다 훨씬 더 우세하고 일어나고 있음을 확인하였고, 부분불소고분자는 방사선 조사 선량이 증가할수록 결정화도가 감소하는



**Figure 4.** Tensile stress-strain curves for (a) PTFE; (b) ETFE irradiated in air, N<sub>2</sub> and vacuum at room temperature with unirradiated PTFE and ETFE.

경향을 보여 가교반응이 보다 더 우세하게 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

방사선 조사에 의한 고분자 사슬의 절단반응 또는 가교반응은 고분자 물질의 기계적 물성에 큰 영향을 주게 된다. Figure 4(a)와 (b)는 PTFE와 ETFE 필름의 S-S curves로써 방사선 조사된 후의 필름의 기계적 물성이 모두 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 방사선 조사에 의한 사슬 절단이 주요 원인으로 여겨진 여겨진다.<sup>9,15,18,30,35</sup> Table 3에서는 방사선 조사 환경 및 조사 선량에 따른 인장 응력과 연신율을 보여 준다. 공기 분위기에서 조사된 필름은 질소 분위기와 진공상태에서 조사된 필름보다 기계적 물성이 현저히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 공기 분위기에서 조사된 PTFE와 PFA 필름은 70과 160 kGy의 조사 선량으로 조사 후 쉽게 부서져 기계적 물성을 측정할 수 없었다. 부분불소고분자인 PVDF와 ETFE 필름은 상대적으로 기계적 물성 감소의 폭이 적었고, 이는 방사선에 의한 사슬 절단이 PTFE와 같은 불소고분자에 비해 적게 일어났음을 의미한다.

**Table 3. Variation of Tensile Strength and Elongation at Break of Fluoropolymer Films in Various Irradiation Atmospheres**

|      |                |         | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) |
|------|----------------|---------|------------------------|-------------------------|
| PTFE | Unirradiated   |         | 31.1                   | 256.8                   |
|      | Air            | 20 kGy  | 16.5                   | 21.4                    |
|      |                | 70 kGy  |                        |                         |
|      |                | 160 kGy |                        |                         |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 16.1                   | 129.6                   |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 15.8                   | 38.7                    |
| FEP  | Unirradiated   |         | 29.1                   | 465.5                   |
|      | Air            | 20 kGy  | 21.4                   | 411.5                   |
|      |                | 70 kGy  | 14.7                   | 82.5                    |
|      |                | 160 kGy | 16.26                  | 55.4                    |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 19.5                   | 363.2                   |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 18.2                   | 363.4                   |
| PFA  | Unirradiated   |         | 27.9                   | 447.9                   |
|      | Air            | 20 kGy  | 21.8                   | 394.9                   |
|      |                | 70 kGy  | 15.4                   | 24.9                    |
|      |                | 160 kGy |                        |                         |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 17.3                   | 321.5                   |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 16.8                   | 7.4                     |
| PVDF | Unirradiated   |         | 70.4                   | 459                     |
|      | Air            | 20 kGy  | 66.8                   | 436.5                   |
|      |                | 70 kGy  | 62.5                   | 426                     |
|      |                | 160 kGy | 59.1                   | 361.5                   |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 64.3                   | 113.5                   |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 62.2                   | 383.7                   |
| ETFE | Unirradiated   |         | 60                     | 586                     |
|      | Air            | 20 kGy  | 49.2                   | 555                     |
|      |                | 70 kGy  | 39                     | 456                     |
|      |                | 160 kGy | 26.67                  | 224.3                   |
|      | N <sub>2</sub> | 160 kGy | 57.1                   | 463.3                   |
|      | Vacuum         | 160 kGy | 44.7                   | 403.7                   |

## 결 론

본 연구에서는 방사선 조사 환경에 의한 불소고분자 필름 (PTFE, FEP, PFA, PVDF 및 ETFE)의 구조 및 물성 변화에 관하여 연구하였다. 공기와 질소 분위기 및 진공상태에서 방사선을 조사하여 방사선의 조사 환경, 특히 공기 중의 산소가 불소고분자 필름에 미치는 영향을 관찰하였다.

방사선 조사 후 FTIR 분석을 통해 공기 분위기에서 조사

된 필름에서 -COF와 C=O, C=C 그리고 -OH 피크를 관측하였다. 이를 통해 방사선에 의해 생성된 라디칼들이 공기 중의 산소와 반응하여 산화반응이 진행되었음을 관찰할 수 있었으며, 변화된 화학 구조를 확인할 수 있었다. 또한 방사선 조사 후 변화된 불소고분자의 용융점 및 용융열을 DSC 분석 장비로 측정된 후 결정화도를 구해 방사선 조사 환경과 구조에 따른 사슬 절단 및 가교 결합반응을 관찰한 결과, PTFE와 같은 불소고분자는 사슬 절단이 더 우세하게 일어나며, 부분불소고분자는 사슬 절단과 가교 결합반응이 동시에 일어남을 확인하였다. 또한 방사선 조사 후 PTFE 불소고분자와 ETFE 부분불소고분자의 기계적 물성을 측정할 결과, 공기 분위기에서 PTFE를 조사할 경우 기계적 물성이 현저하게 감소되어 사슬 절단이 많이 일어남을 확인하였고 ETFE는 방사선에 의한 사슬 절단반응이 PTFE에 비해 적게 일어나 기계적 물성 감소가 상대적으로 적게 일어남을 확인하였다. 본 연구를 통해서 방사선 조사된 불소고분자의 구조 및 물성은 조사 환경과 고분자의 화학 구조에 의해 영향을 받으며 산화반응, 사슬 절단 및 가교반응을 통해 구조 및 물성의 변화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 미래창조과학부 지원 한국원자력연구원 기관목적사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 17 (1977).
2. S. Machi, *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 333 (1996).
3. R. Mehnert, *Nucl. Instr. Meth. B*, **113**, 81 (1996).
4. A. Chapiro, *Radiat. Phys. Chem.*, **51**, 9 (1998).
5. A. Bhattacharya, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 371 (2000).
6. P. A. Dworjanyan, J. L. Garnett, M. A. Khan, X. Maojun, Q. M. Ping, and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 31 (1993).
7. J. Gehring and A. Zybball, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 931 (1995).
8. H. Dorschner, U. Lappan, and K. Lunkwitz, *Nucl. Instr. Meth. B*, **139**, 495 (1998).
9. Y. Rosenberg, A. Siegmann, M. Narkis, and S. Shkolnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 783 (1992).
10. M. R. Cleland, L. A. Parks, and S. Cheng, *Nucl. Instr. Meth. B*, **208**, 66 (2003).
11. R. L. Clough, *Nucl. Instr. Meth. B*, **185**, 8 (2001).
12. Y. Tabata and A. Oshima, *Macromol. Symp.*, **143**, 337 (1999).
13. J. H. Choi, Y. J. Lee, Y. M. Lim, P. H. Kang, J. Shin, and Y. C. Nho, *Polymer Science and Technology*, **18**, 253 (2007).
14. H. Wilski, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 1 (1987).
15. K. Lunkwitz, H. J. Brink, D. Handte, and A. Ferse, *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 526 (1989).
16. J. S. Forsythe and D. J. T. Hill, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 101 (2000).
17. T. R. Dargaville, G. A. George, D. J. T. Hill, and A. K. Whittaker, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1355 (2003).

18. J. Sun, Y. Zhang, X. Zhong, and X. Zhu, *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 655 (1994).
19. A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 279 (1997).
20. D. Fischer, U. Lappan, I. Hopfe, K. J. Eichhorn, and K. Lunkwitz, *Polymer*, **39**, 573 (1998).
21. B. J. Lyons, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 159 (1995).
22. K. Lunkwitz, U. Lappan, and D. Lehmann, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 373 (2000).
23. J. T. Kim, E. B. Kim, S. Y. Kim, and C. S. Ju, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 53 (2010).
24. F. Cardona, G. A. George, D. J. T. Hill, and S. Perera, *Polym. Int.*, **52**, 827 (2003).
25. H. P. Brack, H. G. Buhner, L. Bonorand, and G. G. Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795 (2000).
26. W. K. Fisher and J. C. Corelli, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2465 (1981).
27. U. Lappan, U. Geißler, and K. Lunkwitz, *J. Nucl. Instr. Meth. B*, **151**, 222 (1999).
28. A. M. S. Galante, O. L. Galante, and L. L. Campos, *J. Nucl. Instr. Meth. A*, **619**, 177 (2010).
29. E. Adem, J. Rickards, G. Burillo, and M. A. Borja, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 637 (1999).
30. M. M. Nasef and K. Z. M. Dahlan, *J. Nucl. Instr. Meth. B*, **201**, 604 (2003).
31. A. S. Medeiros and L. O. Faria, *J. Nucl. Instr. Meth. A*, **587**, 315 (2008).
32. N. Betz, A. L. Moël, E. Balanzat, J. M. Ramillon, J. Lamotte, J. P. Gallas, and G. Jaskierowicz, *J. Polym. Phys.*, **32**, 1493 (1994).
33. M. M. Nasef, H. Saidi, and K. Z. M. Dahlan, *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 875 (2003).
34. A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 581 (1997).
35. A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 269 (1995).
36. C. Lee, K. Y. Kim, and B. H. Ryu, *J. Korean Soc. Saf.*, **19**, 3 (2004).
37. K. D. Pae, S. K. Bhateja, and J. R. Gilbert, *J. Polym. Phys.*, **25**, 717 (1987).
38. L. Calcago, P. Musumeci, R. Percolla, and G. Foti, *J. Nucl. Instr. Meth. B*, **91**, 461 (1994).
39. A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 519 (1997).