

불소수지박막들에서의 방사선접지중합반응에 미치는 몇가지 인자들의 영향

김명신, 김항일, 현은철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《...에너지를 효과적으로 리용하고 절약하기 위한 과학기술적문제들을 풀어야 하며 태양에너지, 풍력에너지를 비롯한 새로운 에너지를 개발하기 위한 연구에 힘을 넣어 그 리용전망을 확고히 열어놓아야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

바나디움산화환원촉진지(바나디움전지)는 출력과 에너지효율이 높고 수명이 길뿐 아니라 충방전특성이 좋은 새형의 축전지로서 태양빛, 풍력발전용축전지로 널리 리용되고있다. 바나디움전지의 전해액이 산성매질이므로 이온교환막의 내산성을 높이는것은 이온교환막과 전지의 수명을 늘이기 위한 중요한 문제이다.[1]

지금까지 여러가지 불소수지들을 리용하는 이온교환막제조방법[2, 3]들이 제기되었지만 공정별막제조에 미치는 인자들의 영향을 구체적으로 밝힌 자료는 발표된것이 없다.

우리는 화학적안정성이 좋은 불소수지를 모체재료로 하여 양이온교환막을 제조하였다.

실험 방법

시약으로는 톨루올(분석순), 스티롤(분석순), 디클로로메탄(분석순), 사염화탄소(분석순), 벤졸(분석순), 에틸알콜(정제한것, 78~79°C류분), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)박막(두께 150 μ m), 폴리비닐리덴플루오리드(PVDF)박막(두께 150 μ m), 폴리테트라플루오로에틸렌헥사플루오로프로필렌(FEP)박막(두께 150 μ m)을, 기구로는 전자천평(《FA2004A》), 자동온도조절가열기(《DF-101B》), ^{60}Co - γ 선조임장치(《Исследователь》), 진공건조로(《DZF-6050》), 질소봄베, 푸리에변환적외선분광광도계(《Nicolet 6700》)를 리용하였다.

기초박막을 에틸알콜로 세척하고 건조시킨 다음 ^{60}Co - γ 선조임장치로 일정한 시간동안 방사선조임하였다. 방사선조임한 박막을 7cm×7cm 크기로 자르고 결면을 에틸알콜로 세척한 다음 건조시켰다. 박막을 0.1mg의 정확도로 평량한 다음 100mL의 스티롤용액이 들어있는 시험관에 넣고 기체유도관으로 20min동안 질소를 용액속에 통과시켜 산소를 제거하고 마개를 막았다. 시험관을 80°C의 수욕에 넣고 10h동안 접지중합반응시킨 다음 박막을 꺼내어 톨루올속에 24h동안 잠그어 스티롤중합물을 제거하였다. 박막을 세척하고 진공건조로에서 12h동안 건조시켰다.

접지률(%)은 식 $G = (m - m_0) / m_0 \times 100$ 으로 계산하였다. 여기서 m 은 접지된 박막의 질량, m_0 은 박막의 초기질량이다.

접지중합반응시킨 박막을 적외선흡수스펙트럼분석하여 재료의 구조를 확증하였다.

실험결과 및 해석

기초박막재질의 영향 PTFE, PVDF, FEP박막을 각각 방사선량 15kGy, 톨루올매질, 스티롤농도 50%, 반응온도 80℃에서 10h동안 반응시켰을 때 접지율은 표 1과 같다.

표 1. 기초박막의 종류에 따르는 접지율

기초박막	PTFE	PVDF	FEP
접지율/%	8.05	38.10	19.80

표 1에서 보는바와 같이 PVDF의 경우 다른 박막들에 비하여 접지율이 특별히 높다. 그것은 C-H 결합이 C-F결합보다 약하므로 방사선조임과정에 PVDF의 라디칼생성률이 더 크기때문이라고 볼수 있다. 따라서 이온교환막제조에 가장 적합한 재료는 PVDF이다.

방사선조임량의 영향 PVDF, FEP박막을 톨루올매질, 스티롤농도 50%, 80℃에서 10h동안 반응시켰을 때 방사선조임량에 따르는 접지율변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 PVDF와 FEP에서 방사선조임량이 많아질 때 접지율이 커지다가 15kGy이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 방사선조임량을 15kGy로 하였다.

용매의 영향 방사선조임량 15kGy, 스티롤농도 50%, 80℃에서 각이한 용매를 리용하여 10h동안 반응시켰을 때 용매종류에 따르는 접지율변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 벤졸을 용매로 리용할 때 접지율이 가장 높다. 벤졸의 용해도파라미터는 18.6[2]으로서 다른 용매(디클로로메탄 17.6, 톨루올 18.1, 사염화탄소 8.6)에 비하여 스티

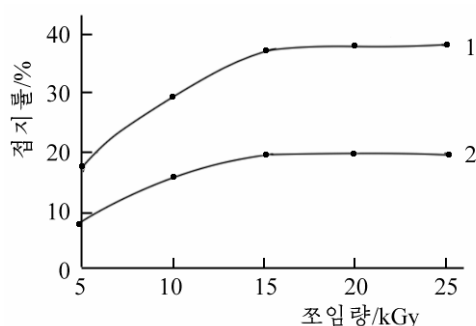


그림 1. 방사선조임량에 따르는 접지율변화
1-PVDF, 2-FEP

롤의 용해도파라미터(19)에 가장 가까운 값을 가진다. 용매와 고분자의 용해도파라미터가 비슷한 경우 고분자가 잘 부풀기때문에 벤졸을 용매로 리용하는 경우 접지된 고분자사슬이 잘 부풀며 반응중심에로의

표 2. 용매의 종류에 따르는 접지율(%)변화

용매	디클로로메탄	사염화탄소	톨루올	벤졸
PVDF	37.2	25.7	38.1	58.1
FEP	16.2	11.6	19.8	25.3

단량체 확산속도가 빨라진다. 접지반응에서 단량체의 확산단계를 물속단계로 볼때[3] 확산속도가 빨라지면 반응속도가 빨라지며 결과적으로 접지율이 커진다. 따라서 반응용매로 벤졸을 선정하였다.

적외선흡수스펙트럼분석 PVDF박막의 적외선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 초기박막과는 달리 접지시킨 박막에서는 3 080, 3 055, 3 020cm⁻¹에서 벤졸핵의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 2 924cm⁻¹

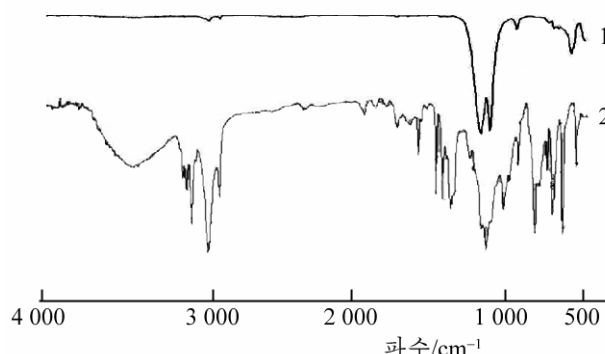


그림 2. PVDF박막의 적외선흡수스펙트르
1-초기박막, 2-접지시킨 박막

에서 CH_2 의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, $1\,602$, $1\,500\text{cm}^{-1}$ 에서 벤졸핵의 C-C신축 및 변각진동에 해당하는 흡수띠가, $1\,452\text{cm}^{-1}$ 에서 CH_2 의 변각진동에 해당하는 흡수띠가, 699cm^{-1} 에서 벤졸핵의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠가 새로 나타났다. 따라서 PVDF사슬에 스티롤이 접지되었다는것을 알수 있다.

FEP박막의 적외선 흡수스펙트르를 보면 접지반응후 $3\,087$, $3\,059$, $3\,026\text{cm}^{-1}$ 에서 벤졸핵의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, $1\,499\text{cm}^{-1}$ 에서 벤졸핵의 C-C변각진동에 해당하는 흡수띠가, $1\,460\text{cm}^{-1}$ 에서 CH_2 의 변각진동에 해당하는 흡수띠가, 699cm^{-1} 에서 벤졸핵의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다.

맺 는 말

각이한 불소수지들의 방사선접지중합반응에 미치는 인자들의 영향을 평가한 결과 모체재료로는 PVDF박막이 제일 적합하며 FEP박막도 리용할수 있다. 용매로는 벤졸이, 방사선조임량은 15kGy 가 제일 적합하였다.

참 고 문 헌

- [1] Jingyu Xi et al.; Journal of Power Sources, 166, 531, 2007.
- [2] R. Mazzei et al.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 287, 26, 2012.
- [3] M. Y. Kariduraganavar et al.; Desalination, 197, 225, 2006.

주제105(2016)년 7월 5일 원고접수

Effect of Several Factors on Radiation Grafting Polymerization onto Fluorinated Polymers Resin Film

Kim Myong Sin, Kim Hang Il and Hyon Un Chol

When using PVDF film as the base material, benzene as the solvent and irradiation dose is 15kGy , the degree of grafting is the highest.

Key words: vanadium battery, ion exchange membrane, radiation grafting