

## 폴리에틸렌사불화에틸렌-스티롤계양이온교환막의 몇가지 특성에 미치는 방사선조임분위기의 영향

김성일, 이성범

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구사업에서 기본은 우리 당과 우리 혁명이 요구하는 방향에 따라 주체적립장에 튼튼히 서서 과학기술을 발전시켜 나가는것입니다.》(《김일성전집》 제39권 435페이지)

방사선화학적방법으로 폴리에틸렌사불화에틸렌공중합(ETFE)박막에 스티롤(St)을 접지시켜 얻은 접지공중합체를 술폰화하여 합성한 ETFE-St계양이온교환막은 상품화된 과불화알킬술폰산형양이온교환막(Nafion)처럼 높은 화학적 및 열적, 기계적안정성을 가질뿐 아니라 제조방법이 단순하고 제조원가도 낮기때문에 커다란 관심을 끌고있다.[2-4] 그러나 ETFE-St계양이온교환막합성에서 방사선조임분위기의 영향을 고찰한 연구자료는 발표된 것이 없다.

론문에서는 ETFE-St계양이온교환막의 몇가지 특성에 미치는 방사선조임분위기의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

기구 및 시약 기구로는  $^{60}\text{Co} - \gamma$  선조임장치(《Исследователь》), 용액비저항측정기(《ORION3 star》), 진공건조기, 눈금실린더, 비커, 눈금플라스크, 자석교반기, 분석저울을 리용하였다. 시약으로는 분석순의 스티롤, 벤졸, 클로로술폰산, 디클로로메탄, 과산화수소와 아르곤(99.99%)을 리용하였다.

방사선조임 공기중미리조임은 두께가  $50\mu\text{m}$  인 ETFE박막시편을  $30\text{mm} \times 40\text{mm}$  의 크기로 잘라낸 다음  $^{60}\text{Co} - \gamma$  선조임장치의 활성구역에 넣고 방온도의 공기분위기에서 흡수선량이  $15\text{kGy}$ 로 될 때까지 진행하였다. 불활성분위기에서의 미리조임은 우와 같은 크기의 박막시편을 유리시험관에 넣고 아르곤을  $250\text{L/h}$ 의 류속으로  $5\text{min}$ 동안 흘러보내여 공기를 치환시킨 다음 밀봉하여 우와 같은 온도 및 선량조건에서 진행하였다.

접지공중합 및 접지률계산 해당한 선량까지  $\gamma$  선을 쏘인 ETFE박막시편을 스티롤과 벤졸이 7:3(체적비)으로 들어있는 접지반응기에 넣고 아르곤기체를  $200\text{L/h}$ 의 류속으로 불어넣어 접지용액속의 공기를  $5\text{min}$ 동안 치환시켰다. 그리고 반응기를 밀봉하여  $60^\circ\text{C}$ 의 항온조에 잠그고 일정한 시간동안 놓아둔 다음 박막시편을 꺼내고  $60^\circ\text{C}$ 의 톨루올로 2회 씻어내어 균일중합물을 제거하였다. 이 시편을  $70^\circ\text{C}$ 의 진공건조로에서  $2\text{h}$  건조시키고 질량을 측정후 다음식에 따라 접지률(%)을 계산하였다.

$$\text{접지률} = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100$$

여기서  $m$ 과  $m_0$ 은 각각 박막시편의 초기 및 접지후 질량이다.

접지공중합체의 술폰화 ETFE-St계 접지공중합체시편을 10% 클로로술폰산의 디클로로메탄용액에 넣고 30°C에서 10h동안 놓아두는 방법으로 술폰화하였다.

면적저항의 측정 면적저항은 선행연구[1]의 방법으로 측정하였다.

산화시간에 따르는 양이온교환막의 질량비결정 ETFE-St계 양이온교환막시편을 방온도의 탈이온수에 1h동안 잠그었다가 꺼내어 결면의 물기를 제거하고 질량을 측정하였다. 다음 시편을 60°C의 3% 파산화수소수에 일정한 시간동안 잠근 후 질량을 측정하여 초기값에 대한 비(%)로 환산하였다.

## 실험결과 및 해석

접지률에 미치는 쏘임분위기의 영향 공기 및 아르곤분위기에서 흡수선량이 15kGy로 될 때

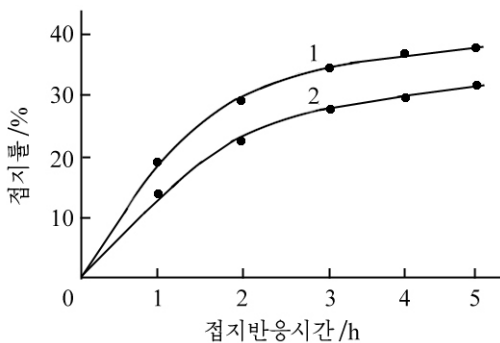


그림 1. ETFE박막시편의 스티롤접지반응 시간에 따르는 접지률의 변화  
흡수선량 15kGy, 접지반응온도 60°C,  
쏘임분위기: 1-아르곤, 2-공기

까지  $^{60}\text{Co}-\gamma$  선을 쏘인 ETFE박막시편의 스티롤 접지반응시간에 따르는 접지률의 변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 아르곤분위기에서 쏘인 ETFE박막시편에 대한 접지률은 공기분위기에서 쏘인 경우보다 더 높으며 접지반응시간이 2h 일 때 약 1.4배이다. 그것은 아르곤분위기에서 쏘일 때 ETFE박막의 표면과 내부에 형성된 포획라디칼에 의한 접지반응개시속도가 공기분위기에서 쏘일 때 형성되는 파산화물의 분해로 생성된 파산화라디칼에 의한 개시속도보다 빠르기때문이다.

양이온교환막의 면적저항에 미치는 쏘임분위기의 영향 접지률에 따르는 ETFE-St계 양이온교환막의 면적저항변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 접지률이 높아짐에 따라 술폰산기의 함량이 증가되기때문에 양이온교환막의 면적저항은 급속히 감소된다. 또한 같은 접지률에서도  $^{60}\text{Co}-\gamma$  선쏘임분위기에 따라 면적저항이 차이난다. 즉 공기중미리쏘임법으로 합성한 양이온교환막의 면적저항이 약간 더 작다. 그것은 공기중미리쏘임법으로 합성한 ETFE-St계 양이온교환막에서 기본사슬과 접지사슬사이에 존재하는 에테르결합( $-\text{O}-$ )이 이온교환막의 친수성을 증가시켜 흡수률을 높이기때문이다.

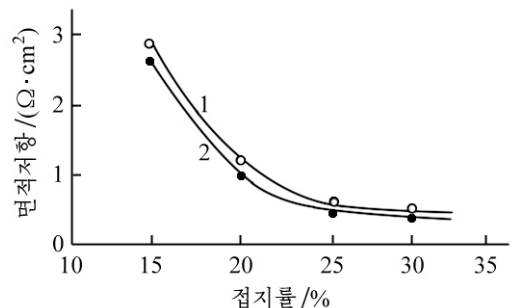


그림 2. 접지률에 따르는 ETFE-St계 양이온교환막의 면적저항변화  
쏘임분위기: 1-아르곤, 2-공기

양이온교환막의 내산화성에 미치는 조임분위기의 영향 과산화수소수속에서는 ETFE-St계양이온교환막접지사슬의 C-C결합이 끊어지기때문에 이온교환막의 질량이 감소된다.

산화시간에 따르는 ETFE-St계양이온교환막 (접지률 30%)의 질량비변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 아르곤분위기에서의 미리조임법으로 합성한 양이온교환막은 60°C의 3% 과산화수소수속에서 40h후부터 질량이 감소되기 시작한다. 그러나 공기중미리조임법으로 합성한 양이온교환막의 질량감소는 20h후부터 시작되며 45h후에는 질량이 50%로 감소된다. 이것은 아르곤분위기에서의 미리조임법으로 합성한 ETFE-St계양이온교환막의 내산화성이 공기중미리조임법인 경우보다 2배 크다는것을 의미한다.

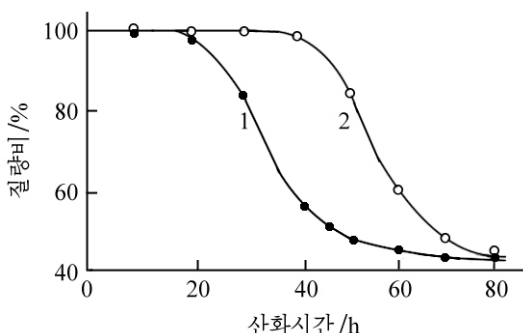


그림 3. 산화시간에 따르는 ETFE-St계양이온교환막(접지률 30%)의 질량비변화  
조임분위기: 1-공기, 2-아르곤

공기중미리조임법으로 합성한 ETFE-St계양이온교환막의 내산화성이 더 작은것은 기본 사슬과 접지사슬사이에 존재하는 에테르결합(-O-)이 불안정하여 쉽게 산화분해되기때문이다.

## 맺 는 말

아르곤분위기에서의 미리조임법으로 합성한 ETFE-St계접지공중합체의 접지률은 공기중미리조임법으로 합성한 경우보다 높으며 접지시간이 2h일 때 약 1.4배이다. 그러나 ETFE-St계양이온교환막의 면적저항은 공기중미리조임법으로 합성한 경우에 약간 더 크다.

아르곤분위기에서의 미리조임법으로 합성한 ETFE-St계양이온교환막의 내산화성은 공기중미리조임법으로 합성한 경우보다 2배 더 크다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 5, 77, 주체105(2016).
- [2] L. Gubler et al.; Fuel Cells, 5, 317, 2005.
- [3] M. M. Nasef et al.; Prog. Polym. Sci., 29, 499, 2004.
- [4] M. M. Nasef et al.; Polym. Int., 60, 186, 2011.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

**Influence of Radiation Irradiation Atmosphere on Some Characteristics  
of Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-Styrene System  
Cation Exchange Membrane**

*Kim Song Il, Ri Song Bom*

The radiation irradiation atmosphere affects the degree of graft of poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-styrene(ETFE-St) system graft copolymer, the sheet resistivity and the oxidation resistance of ETFE-St system cation exchange membrane.

The degree of graft of ETFE-St system graft copolymer synthesized by the preirradiation method in argon atmosphere is higher than that in air. But the sheet resistivity of ETFE-St system cation exchange membrane synthesized by the preirradiation method in air is slightly larger than that in argon atmosphere.

The oxidation resistance of ETFE-St system cation exchange membrane synthesized by the preirradiation method in argon atmosphere is two times larger than that in air.

Key words: ETFE, radiation irradiation atmosphere, graft copolymer