

## 폴리비닐리덴플루오리드의 방사선접지중합반응에 미치는 몇가지 인자들의 영향

김명신, 장광명, 현은철

바나디움산화환원촉전지는 효율이 높고 용량이 크며 환경에 영향을 미치지 않는다. 바나디움산화환원촉전지는 전극과 격막, 전해액으로 구성되어있는데 그중에서도 격막의 구조와 성능은 전지의 효율과 사용수명을 결정하는 중요한 요소로 된다.[1]

우리는 화학적안정성이 좋은 폴리비닐리덴플루오리드(PVDF)박막을 모체재료로 하여 양이온교환막을 제조할 때 접지중합반응의 접지률에 미치는 인자들의 영향을 평가하였다.

### 실험 방법

시약으로는 벤졸(분석순), 에틸알콜(정제한것, 78~79°C류분), 스티롤(분석순), PVDF박막(두께 150 $\mu$ m)을, 기구로는 전자천평, 자동온도조절가열기,  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 선조임장치, 진공건조로, 질소분배, 푸리에변환적외선분광광도계(《Nicolet 6700》)를 이용하였다.

먼저 박막을 에틸알콜로 세척하고 건조시킨 다음  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 선조임장치로 일정한 시간동안 방사선조임하였다. 방사선조임한 박막을 7cm $\times$ 7cm 크기로 자르고 결면을 에틸알콜로 세척건조시켰다. 건조된 박막의 질량을 재고 100mL의 스티롤/벤졸용액에 넣은 다음 20min동안 질소기체로 용액속의 산소를 제거하였다. 시험관을 수욕에서 일정한 시간동안 방치시켜 접지중합반응시킨 다음 박막을 꺼내어 에틸알콜로 세척건조시키고 박막의 질량을 측정하였다.

접지률(%)은 식  $G = (m - m_0)m_0 \times 100$  으로 계산하였다.

박막의 구조는 적외선 흡수스펙트럼분석으로 동정하였다.

### 실험결과 및 해석

단량체농도의 영향 방사선조임선량 441C/kg, 반응온도 80°C, 반응시간 10h의 조건에서 단량체농도에 따르는 접지률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 단량체농도가 증가함에 따라 접지률이 증가하다가 75%에서 최대로 되며 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 단량체량이 많으면 반응속도가 빨라지므로 접지률이 높아지지만 너무 많으면 반응계에 균일중합물이 많이 생기므로 용액의 점도가 높아져 단량체의 확산속도[2, 3]가 떨어지게 되며 따라서 접지률이 떨어지기 때문이다. 즉 단량체농도가 75%일 때 접지률이 제일 높다.

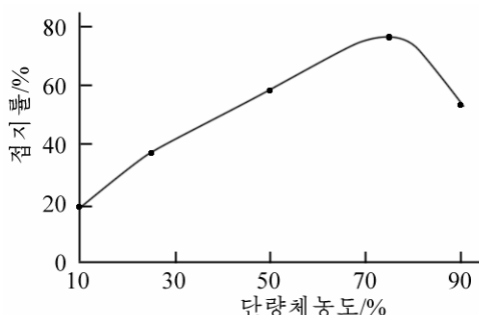


그림 1. 단량체농도에 따르는 접지률변화

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 접지률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 70℃일 때 접지률이 제일 높다. 그것은 온도가 높아질 때 단량체의 확산도가 커지고 접지된 부분이 더 잘 부풀지만 반대로 성장사슬의 이동도가 커져 성장사슬말단 라디칼들이 재결합되면서 정지반응도 잘 일어나기때문이다. 따라서 반응온도를 70℃로 선정하였다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 접지률변화는 그림 3과 같다.

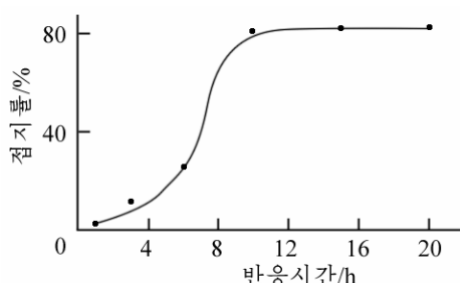


그림 3. 반응시간에 따르는 접지률변화

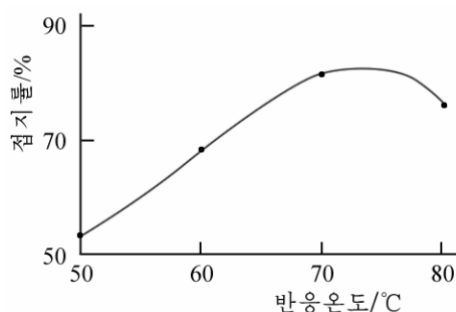


그림 2. 반응온도에 따르는 접지률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간 10h후에는 접지률변화가 거의 없다. 즉 반응시간을 10h로 하였다.

구조분석 접지된 박막의 적외선흡수스펙트럼을 측정한 결과 초기박막과는 달리 1 300, 3 000~3 500cm<sup>-1</sup>에서 흡수띠가 새로 나타났다. 그것은 박막에 존재하는 라디칼과 공기중의 산소가 반응하여 과산화물이 형성되기때문이라고 보아진다. 또한 3 080, 3 055, 3 020cm<sup>-1</sup>에서 벤졸핵의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 2 924cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub>의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 602, 1 500cm<sup>-1</sup>에서 벤졸핵의 C-C신축 및 변각진동에 해당하는 흡수띠가, 1 452cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub>의 변각진동에 해당하는 흡수띠가, 699cm<sup>-1</sup>에서 벤졸핵의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다.

분석결과 PVDF사슬에 스티롤이 접지중합되었다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

PVDF의 방사선접지중합반응의 합리적인 조건은 단량체농도 75%, 반응온도 70℃, 반응시간 10h이다. 분석결과 PVDF사슬에 스티롤이 정확히 접지중합되었다.

## 참 고 문 헌

- [1] R. Mazzei et al.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 287, 26, 2012.
- [2] M. Y. Kariduraganavar et al.; Desalination, 197, 225, 2006.
- [3] 丁跃 等; 高分子学报, 12, 1467, 2013.

주체105(2016)년 9월 5일 원고접수

## Effect of Several Factors on Radiation Grafting Reaction onto PVDF

Kim Myong Sin, Jang Kwang Myong and Hyon Un Chol

The reasonable conditions of radiation grafting reaction onto PVDF are as follows: the monomer concentration is 75%, the reaction temperature is 70℃ and the reaction time is 10h.

Key words: ion exchange membrane, radiation grafting