

# Polyvinylidene fluoride의 $^{60}\text{Co}$ 감마선 조사에 의한 구조 변화

이 청<sup>†</sup> · 김기엽 · 류부형\*

한국원자력연구소 · \*동국대학교 안전공학과  
(2004. 6. 14. 접수 / 2004. 8. 30. 채택)

## Structural Changes of Polyvinylidene fluoride with $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ -ray Irradiation

Chung Lee<sup>†</sup> · Ki-Yup Kim · Boo-Hyung Ryu\*

Korea Atomic Energy Research Institute

\*Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received June 14, 2004 / Accepted August 30, 2004)

**Abstract** : The radiation-induced changes taking place in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation were investigated in correlation with the applied doses. Samples were irradiated in air at room temperature by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray to doses in the range of 200 to 1000kGy. Various properties of the irradiated PVDF were studied using FTIR, differential scanning calorimetry (DSC), gel fraction and elongation.  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation was found to induce changes in chemical, thermal, mechanical and structural properties of PVDF and such changes vary depending on the radiation dose.  
**Key Words** : PVDF,  $\gamma$ -ray irradiation, structural changes, FT-IR, DSC

### 1. 서 론

불소수지는 일반적으로 우수한 열적, 화학적 안정성 및 기계적 특성을 지니는 것으로 알려져 있으며, 그중 Poly(vinylidene fluoride) (이하 PVDF)는 전기적 특성 및 내후성, 내구성 및 생체적합성 등이 특히 우수하며 가공이 용이하여 여러 분야에서 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 또 PVDF는 압전재료로서 경량이며 등각(等角) 특성을 지니고, 저가이므로 침투성 의료용 화상변환기 뿐만 아니라 PVDF 케이블, 초음파 변환기(ultrasonic transducer)의 압전소자 등의 재료로 유용하여 이러한 적용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>2,4)</sup>. 초음파 변환기의 응용은 일반 산업시설의 진단과 원자력발전소의 핵연료 설비(nuclear fuel assembly)에 대한 비파괴 검사법으로도 사용되고 있는 실정이다<sup>5)</sup>. 이러한 원전 비파괴 검사에 사용되는 초음파 변환기의 핵심부품인 PVDF는 내방사선 특성에 있어서 열화가 발생할 수 있으며, 방사선 열화에 따른 PVDF의 압전 특성에도 영향을 미칠 수 있으나 근본적인 고분자의 구조 변화에 관

한 연구는 미흡한 실정이다.

이 연구에서는 PVDF의 방사선 열화에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위하여,  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray 선원을 사용하여 방사선 가속열화한 PVDF의 FTIR, 시차주사열량분석, 겔화율 및 연신율의 변화를 측정하였으며, 방사선 조사에 따른 PVDF의 열화메커니즘에 관하여 연구하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시편 및 방사선 조사

이 실험에 사용한 시편은 Goodfellow Cambridge 사(England)의 밀도  $1.76\text{g/cm}^3$ , 두께  $0.08\text{mm}$  PVDF 필름을 사용하였다. 필름형태의 시편을 한국원자력연구소 방사선 조사시설의  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서  $5\text{kGy/hr}$ 의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800, 1000kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 필름형상의 시편으로 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

#### 2.2. 측정

##### 2.2.1. FT-IR 분석

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ex-clee@kaeri.re.kr

방사선 조사에 따른 PVDF 필름의 구조적 변화를 확인하기 위하여 FT-IR (Fourier transform infrared) spectrometer (Jasco model. FT-IR 600)를 사용하여 분석하였다.

### 2.2.2. 시차주사열량분석

미조사 및 방사선 조사 PVDF의 시차주사열량분석은 TA Instruments사의 differential scanning calorimeter (Model. Q1000)을 사용하였다. 시차주사열량분석 곡선은 50~200℃까지 질소 분위기에서 10℃/min의 속도로 승온시키고 200℃에서 5분간 등온을 유지한 후, 다시 10℃/min의 속도로 50℃까지 냉각시키면서 측정하였다. 시차주사열량분석을 통하여 방사선 조사에 따른 PVDF의 용융온도, 재결정 온도 및 용융열(heat of melting)을 측정하였으며, 결정화도( $X_c$ )는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100}) \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $\Delta H_m$ 은 시료의 용융열이며,  $\Delta H_{m100}$ 은 PVDF 시료의 100% 결정화에서의 용융열로 104.7J/g에 해당한다<sup>6)</sup>.

### 2.2.3. 겔화율 및 연신율 측정

방사선 조사에 따른 PVDF의 겔화율 변화는 질소 분위기 중 50℃에서 100시간 동안 N,N-dimethyl acetamide (DMA)로 추출하여 측정하였다<sup>7)</sup>. 미가교 성분이 추출된 시료를 진공오븐에서 50℃의 온도로 4시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출전의 무게와 비교하여 겔화율을 산출하였다. 열화에 따른 PVDF의 파단시 연신율의 측정은 인장시험기 (Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 882 규정에 의거하여<sup>8)</sup> dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에  $3 \times 10^5$  MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. 인장시험시 load cell은 500 kg으로 하였으며, crosshead speed는 50mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. FT-IR

Fig. 1은 PVDF의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타낸

것이다. 방사선 조사와 미조사에 관계없이 모든 PVDF의 FT-IR 스펙트럼에서 2984와 3024 $\text{cm}^{-1}$  영역에서  $\text{CH}_2$ 의 대칭, 비대칭 신축진동 피크를 보였으며, 1100~1400 $\text{cm}^{-1}$  영역에서  $\text{CF}_2$  피크를 나타내었으나, 이 피크들은 방사선 조사선량 증가에 따라 큰 변화를 나타내지 않았으나 1730과 1850 $\text{cm}^{-1}$  영역에서 피크의 큰 변화가 발생하였다. 본 실험의 FT-IR 관측 결과에서 고선량으로 방사선을 조사한 PVDF의 스펙트럼은 조사선량의 증가에 따른 시료의 변색으로 인하여 저선량 조사한 경우에 비해 투과율이 낮게 나타났다. 따라서 탄소 이중결합과 카보닐 피크에 해당하는 면적을 계산하여 정규화한 값을 Table 1에 나타내었다. 1730 $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 피크는 PVDF의 탈불화수소 반응(dehydrofluorination)에 의해 형성된 탄소 이중결합( $\text{C}=\text{C}$ ) 피크이며, 이 영역에서 나타난 피크면적의 증가로 불태가교반응이 진행되었음을 보여준다. 1850 $\text{cm}^{-1}$  영역의 피크는 공기 중 방사선 조사에 의한 산화반응으로 생성된 카보닐( $\text{C}=\text{O}$ ) 피크로, 조사선량의 증가에 따라 피크면적의 증가를 나타내어 산화반응이

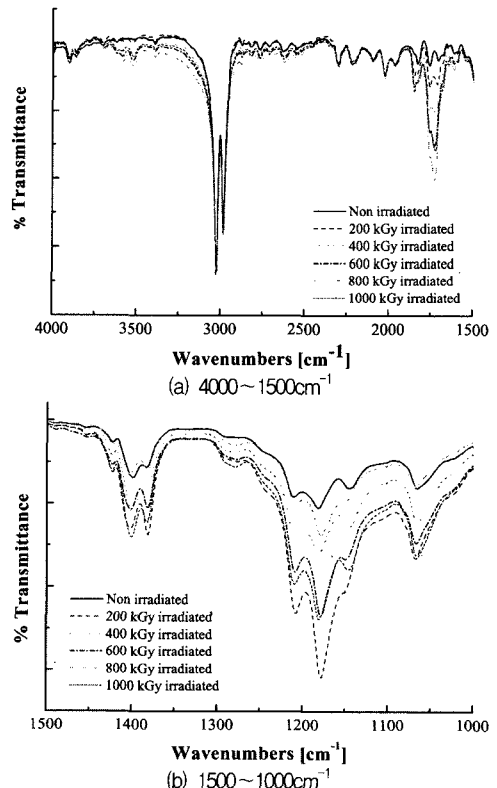
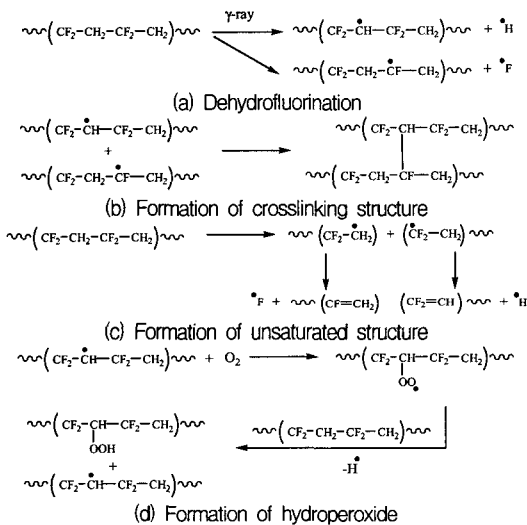


Fig. 1. FT-IR spectra of irradiated PVDF.

**Table 1.** Peak variation of experimental absorption peaks and standard peaks of gamma ray irradiated PVDF and the variation of these peaks areas after normalization.

Radiation dose [kGy]	Peak areas of experimental peaks			Normalized peak areas	
	Peak position 3024+2984 cm <sup>-1</sup>	Peak position 1850+1830 cm <sup>-1</sup>	Peak position 1730cm <sup>-1</sup>	Peak position (1850+1830)/(3024+2984)	Peak position 1730/(3024+2984)
0	79.0428	8.32814	15.1481	0.1054	0.1916
200	81.1197	9.72889	19.534	0.1199	0.2408
400	87.3632	10.7698	23.9739	0.1233	0.2744
600	91.5718	11.5465	30.1446	0.1261	0.3292
800	97.2597	12.6212	37.0652	0.1298	0.3811
1000	90.1824	12.0707	31.6585	0.1338	0.3511



**Fig. 2.** Schematic representation of the mechanism of gamma ray radiation-induced reactions taking place in PVDF.

진행되고 있음을 알 수 있다. 이러한 FT-IR 관측결과로 방사선 조사에 따른 PVDF의 구조변화는 그림 2와 같이 전자선 조사에 의한 구조변화와 유사하게 발생하는 것으로 유추할 수 있다. Fig. 2의 (a)에서 저선량 방사선을 PVDF에 조사한 경우 CH<sub>2</sub> 결합에서 수소가 이탈하며, 더욱 선량이 높아지면 CH<sub>2</sub> 결합보다 더욱 결합력이 강한 CF<sub>2</sub> 결합에서 불소가 이탈하게 된다. 탈불화수소 반응으로 형성된 라디칼은 Fig. 2의 (b), (c)와 같이 서로 가교반응을 이루거나, 연결된 사슬에서 불소 또는 수소를 이탈시켜 이중결합을 이루어 불포화 구조를 이루게 된다. 또 공기 중 조사로 인하여 공기 중의 산소와 결합하여 Fig. 2의 (d)와 같이 과산화물을 형성하게 되며, 이

러한 구조변화는 측정된 FT-IR 결과와도 잘 일치하고 있다.

### 3.2. 시차주사열량분석

Fig. 3에 방사선 조사에 따른 PVDF의 승온 DSC 곡선을 나타내었다. 그림에 나타난 것과 같이 미조사 PVDF의 용융온도는 168.2°C, 164.4°C 부근에서 2개의 피크를 보이고 있다. 2개의 용융온도가 존재하는 것은 2종류의 라멜라(lamellar) 두께분포가 각각 온도에 의존하기 때문이며, 저온측 용융피크는 원래 존재하던 결정의 용융에 의해 나타나며, 고온측 용융피크는 온도 상승에 의해 재배열된 결정의 용융에 기인한 것이다<sup>9)</sup>. 방사선 조사선량의 증가에 따라 2개의 용융온도는 감소하고 있으나 저온측 용융온도의 감소가 더욱 현저히 나타나 2개의 피크는 분리되며, 고온측 용융피크는 서서히 소멸된다. PVDF의 전자선 조사에 따른 용융온도의 변화를 연구한 다른 문헌<sup>9)</sup>의 경우는 800kGy 정도의 고선량 조사에서 고온측 용융피크의 완전한 소멸을 보였다. 고선량 조사한 PVDF에서의 고온측 용융피크 감소는 이 영역에서 라멜라의 성장을 억제하여 재배열된 두꺼운 라멜라의 용융이 감소하기 때문으로 사료된다. 또 방사선 조사선량이 증가함에 따라 FT-IR 측정 결과에서 나타난 것과 같이 탈불화수소 반응에 의해 가교와 산화반응이 촉진되며, 재배열된 두꺼운 라멜라가 완전히 소멸되어 단일 결정구조를 형성하게 된다.

방사선 조사에 따른 PVDF의 용융온도와 결정화도의 변화를 Table 2에 나타내었다. 400kGy까지의 방사선 조사선량에서 결정화도는 조사선량의 증가에 따라 증가하며, 이후 조사선량에 대해서는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 현상은 방사선 조사에 의한 구조적 변화에 기인한 것으로 사료되며, Z. Zhudi et al.은 PVDF의 저선량 방사선 조사로 절단반응이 발생, 분자의 이동도를 증가시켜, 조사 중 아몰퍼스 영역에서 분자들의 결정화를 유도하여 용융열과 결정화도가 증가한 것으로 밝힌 바 있다<sup>6)</sup>. 400kGy 이후 나타나는 결정화도의 감소는 방사선 조사로 인하여 결정구조에 손상을 주기 때문인 것으로 보여지며, 용융온도의 감소 또한 미소결정의 결합 때문인 것으로 생각된다. 조사선량에 따른 용융온도의 변화는 PVDF의 방사선 가교반응, 산화로 인한 분해반응, 미소결정의 왜형(distortion)에 기인하는 것으로 보인다.

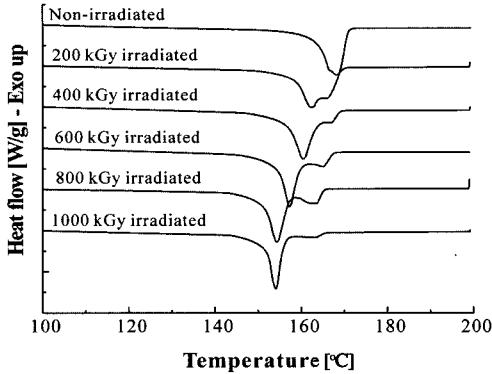


Fig. 3. Melting thermograms of non-irradiated PVDF and <sup>60</sup>Co γ-ray irradiated PVDF.

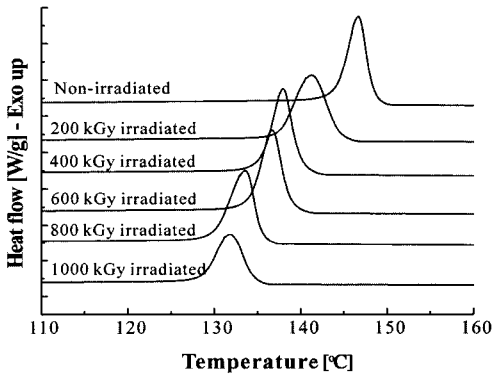


Fig. 4. Cooling thermograms of non-irradiated PVDF and <sup>60</sup>Co γ-ray irradiated PVDF.

Table 2. Variation of melting temperature and crystallinity of PVDF films with the irradiation dose.

Dose [kGy]	Melting temp. [°C]		Crystallinity (X <sub>c</sub> ) [%]
	Higher peak	Lower peak	
Virgin	168.15	164.43	35.62
200	165.58	162.25	41.51
400	165.66	160.3	43.46
600	165.03	157.27	42.08
800	163.03	154.32	42.53
1000	162.73	154.02	39.68

방사선 조사에 따른 PVDF의 냉각 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 재결정화가 나타나는 온도는 조사선량의 증가에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 미조사 PVDF에서는 약 146.6°C 부근에서 재결정화가 나타났으나 1000kGy 조사한 PVDF는 약 131.8°C 부근으로 감소하였다. 조사선량에 따른 재결정화 온도의 변화는 원래 존재하던 결정과 재배열된 결정의 영향인 것으로 보이며, 재배

열된 결정은 단일결정 형태로 더욱 낮은 결정화 온도를 가지기 때문에 선량의 증가에 따라 재결정화 온도가 감소하는 것으로 해석된다.

### 3.3. 겔화율 및 연신율

PVDF는 전리방사선에 노출되었을 때 가교반응이 급격하게 발생하는 것으로 알려져 있으며<sup>10)</sup>, 방사선에 의한 가교반응은 대부분 아몰퍼스 영역과 미소결정 표면에서 발생하게 된다. 그림 5에 방사선 조사에 따른 PVDF의 겔화율을 변화를 나타내었다. 미조사 PVDF의 겔화율은 0에 가까운 수치를 나타내고 있으나 200kGy 방사선 조사시 급격한 증가를 보이고 있으며, 이후 고선량 영역에서는 포화하는 경향을 보이고 있다. 200kGy 영역에서 겔화율의 급격한 증가는 Fig. 2에 나타난 것과 같이, 초기 방사선 조사에 따른 PVDF의 탈불화수소 반응으로 인하여 가교와 주변 탄소와의 이중결합 부분이 증가에 따른 것으로 보인다. 또 400kGy 이상 조사시 겔화율의 포화는 탈불화수소 반응의 한계를 나타낸 것으로 보이며, Fig. 6의 연신율의 포화 경향과 비교하면, 고선량 조사로 인하여 PVDF 분자 내 주쇄 간의 결합이 끊어졌기 때문인 것으로 생각된다.

기존의 연구에 의하면<sup>7)</sup> 중량평균분자량, 수평균분자량, 가교도, 조사선량의 관계는 다음 식과 같이 나타낼 수 있으며, 방사선 조사로 인해 PVDF는 중량평균분자량이 증가하며 수평균분자량이 감소하는 것으로 보고된 바 있다.

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w,0}} + \frac{2.6G(c)}{200N_A} R$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n,0}} + \frac{0.4G(c)}{100N_A} R$$

여기서,  $\overline{M}_w$ 는 조사선량 R에서의 중량평균분자량,  $\overline{M}_{w,0}$ 는 미조사시 중량평균분자량,  $\overline{M}_n$ 는 조사선량 R에서의 수평균분자량,  $\overline{M}_{n,0}$ 는 미조사시 수평균분자량이며,  $N_A$ 와 R은 아보가드로 상수와 조사선량을 나타낸다. 조사선량 증가에 따른 중량평균분자량의 증가는 겔화율을 증가시키며, 수평균분자량의 감소는 아몰퍼스 영역에서의 미소결정을 형성시켜 분자의 이동도를 촉진시킨다. Fig. 4의 이 연구결과도 기존의 연구와 잘 일치하고 있으며, FT-IR 스

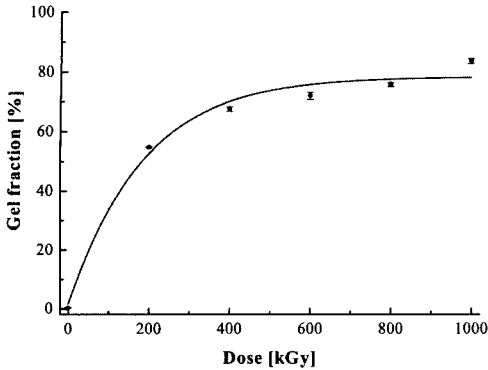


Fig. 5. The effect of irradiation dose on the gel content PVDF films.

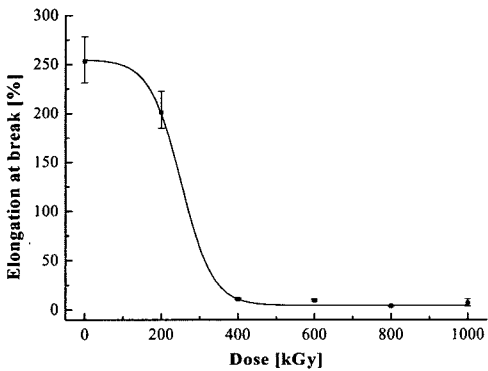


Fig. 6. The effect of irradiation dose on the elongation at break of PVDF films.

펙트럼에서 나타난 바와 같이, 조사선량의 증가에 따른 탈불화수소 반응에 기인하여 가교도의 증가가 나타난 것으로 보인다.

방사선 조사에 따른 PVDF의 과단시 연신율은 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 200kGy 이후 급격한 연신율의 감소를 나타내고 있으며, 그 이상의 선량에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 200kGy 이후의 선량에서 나타나는 PVDF의 연신율의 변화는 방사선 조사에 따른 산화에 의한 열화, 결정의 붕괴, 가교 등에 기여한다. 이러한 결과는 PVDF의 방사선 가교로 인한 망상구조의 형성으로 chain segment의 운동이 제한되기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

이 연구에서는 방사선 조사로 인한 PVDF의 구조적 변화에 관하여 조사하였다. FT-IR 분석으로 방사선 조사로 인한 C=O, C=C 결합 피크를 관측하였으

며 이것은 산화의 발생과 가교구조의 형성에 기인한 것으로 나타났다. 이러한 구조적 변화는 조사선량의 증가에 따른 용융온도 및 재결정화 온도의 감소와 같은 열적 특성에 영향을 미치고 있음을 DSC 분석을 통하여 알 수 있었다. 가교반응은 주로 아몰퍼스 영역과 미소결정의 표면 부근에서 발생하였다. 조사선량 400kGy 이하의 영역에서는 활발한 가교반응으로 chain segment 운동을 제한하여 겔화율과 과단시 연신율이 급격하게 변화하였다. 방사선 조사에 의한 PVDF의 열화는 산화 반응, 결정의 붕괴, 가교에 기인하는 것으로 나타났다.

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. B 201, 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) W. Shuduo, "Polyvinylidene fluoride film sensors and applications", Proc. of 7th Int'l Symp. Electrets, p. 923, 1991.
- 5) 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.
- 6) Z. Zhudi, C. Jim, and C. Xinfang, "Crystallite damage studies on irradiated poly(vinylidene fluoride)", Radiation Physics and Chemistry, No. 43, p. 523, 1994.
- 7) Z. Zhudi, Y. Wenxue, and C. Xinfang, "Study on increase in crystallinity in  $\gamma$ -irradiated poly(vinyl fluoride)", Radiation Physics and Chemistry, No. 65, p. 173, 2002.
- 8) Annual book of ASTM standards, D882, "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting", pp.182~187, 1995.
- 9) M. M. Nasef et al, "Investigation of electron

irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films”, *Polymer Degradation and Stability*, No. 75, p. 85, 2002.

10) D. W. Clegg and A. A. Collyer, “Irradiation effects on polymers”, ISBN 1-85166-563-3, p. 360, Elsevier Science Publishers, 1991.