

방사선 동시조사법에 의해 제조된 FEP-*g*-PSSA 막의 그래프트 분포에 관한 연구

고범석 · 신준화 · 손준용 · 노영창 · 강필현[†]

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 방사선공업환경연구부
(2009년 1월 15일 접수, 2009년 2월 8일 수정, 2009년 2월 16일 채택)

A Study on the Graft Distribution of the FEP-*g*-PSSA Membranes Prepared by a Simultaneous Irradiation Method

Beom-Seok Ko, Junhwa Shin, Joon-Yong Sohn, Young-Chang Nho, and Phil-Hyun Kang[†]

Radiation Research Division for Industry and Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 Sinjeong-dong,
Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received January 15, 2009; Revised February 8, 2009; Accepted February 16, 2009)

초록: 본 연구에서는 방사선 동시조사법에 의해 제조된 FEP-*g*-PSSA 막 단면을 SEM-EDX 기기로 분석하여 스티렌 술폰산 고분자(PSSA)의 막 내부로의 분포 경향을 연구하였다. 본 실험에서는 그래프트율, FEP 필름 두께, 선량률, 그래프팅 용매 등 여러 조사조건이 그래프트 고분자의 분포에 미치는 영향을 중점적으로 연구하였다. 실험 결과 균일하게 그래프트된 FEP-*g*-PSSA 막을 얻기 위해서는 필름 두께가 증가할수록 높은 그래프트율이 요구되어지고, 같은 조사 선량에서는 낮은 조사 선량률로 그래프트하는 것이 효과적임을 보여준다.

Abstract: In this study, the distribution behaviors of the polystyrene sulfonic acid (PSSA) grafting polymer across the FEP-*g*-PSSA membranes prepared by a simultaneous irradiation method, were investigated by analyzing the cross-section of the membranes with a SEM-EDX instrument. The effects of irradiation conditions such as the degree of grafting, FEP film thickness, and grafting solvent on the distribution of the grafting polymer were mainly studied in this experiment. The results indicate that to obtain the evenly grafted FEP-*g*-PSSA membranes, the higher degree of grafting is required as the film thickness increases, and the lower dose rate are more effective than the higher dose rate at the given dose.

Keywords: SEM-EDX, FEP, radiation, graft, sulfur distribution.

서 론

고에너지 전리 방사선(high energy ionization radiation)의 종류에는 감마선, X선, 전자선 등이 있다. 고에너지 전리 방사선을 이용하여 그래프팅(grafting) 반응을 진행시키는 것은 오래 전부터 많이 이용되어 왔는데 이 중 Co⁶⁰에서 방출하는 감마선은 물질을 투과하는 능력이 뛰어나, 필름을 조사하고 나중에 단량체를 그래프팅을 하는 전조사와¹ 필름과 단량체를 동시에 조사하여 그래프팅 반응을 진행시키는 동시조사^{2,3} 모두에 많이 이용되고 있다. 감마선과 더불어 방사선 그래프팅 반응에 자주 사용되고 있는 전자선은 감마선과 비교하여 투과력이 약하기 때문에 동시조사 보다 전조사에 주로 이용되고 있다.⁴

방사선을 이용한 그래프팅 방법은² 고체 고분자 재료 내부까지 고르게 그래프팅을 시킬 수 있는 장점이 있어 상용화된 필름에 새로운 기능성을 부여하는 과정에 유용하게 사용될 수 있는 방법이다. 현재, 이

방법을 이용하여 이온 교환막(ion exchange membranes),³ 전지용 분리막(battery separator),⁵ 수소 이온 연료전지막(proton exchange fuel cell membrane)⁶ 등 여러 기능성 막들이 제조되었다. 이러한 방사선 그래프팅을 이용하여 두 가지 이상의 상이한 물질을 적절히 결합하게 되면 각각의 물질의 필요한 특성을 취한 기능성 하이브리드 물질을 제조할 수 있게 된다. 예를 들어 poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP), poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA), poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE), poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (PTFE)와 같은 높은 열안정성과 기계적 강도를 지닌 불소고분자 필름에 적절한 단량체를 방사선 그래프팅하고, 필요한 경우 추가적인 처리과정을 거치게 되면 손쉽게 높은 열안정성과 기계적 강도를 지닌 이온 전도성 막을 제조할 수 있게 된다.¹⁻⁶

우리 연구부서에서도 불소고분자 필름에 스티렌 단량체를 방사선 그래프팅하였고, 그래프트된 필름을 염화술폰산(chlorosulfonic acid)으로 술폰화하여 연료전지를 위한 수소 이온 전도성 막을 제조하였다.^{7,8}

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: phkang@kaeri.re.kr

이 연구에서 단량체가 필름에 그래프트되는 정도, 즉 그래프트율(DOG: degree of grafting)이 제조된 막의 물성을 결정하는 가장 중요한 요소이며 이 그래프트율은 조사 선량(dose), 용매, 단량체 농도 등 조사조건에 의해 결정됨을 확인하였다. 이러한 방사선 그래프트 과정에서 스티렌 단량체는 그래프팅이 진행될수록 필름 표면에서부터 내부로 서서히 침투하는 것으로 알려져 있는데 이는 필름들이 단량체 및 용매에서 낮은 팽윤도(degree of swelling)를 보여 필름 내부로의 단량체 침투율은 낮지만, 그래프팅이 진행될수록 스티렌이 그래프팅된 부분은 상대적으로 용매에서 높은 팽윤율을 가지게 되고 이렇게 팽윤된 부분으로 단량체의 침투가 촉진되어 결국에는 필름 내부까지 고르게 그래프팅을 할 수 있게 된다(the grafting front mechanism).^{3,9,10} 필름 단면 상의 그래프팅 분포도는 그래프트율과 함께 제조된 막의 수소 이동 능력(proton migration ability)을 결정하는데 중요한 역할을 하게 되는데, 이는 전체적인 수소의 전달 능력은 막 내부에서 그래프트가 적게 된 부분에 의해 결정되기 때문이다.¹¹

본 연구에서는 여러 방사선 조사 조건에 의한 필름 내부의 그래프트 분포도의 영향을 연구하기 위하여 여러 감마선 동시조사 조건에서 스티렌 술폰산 고분자가 그래프팅된 FEP 막을 제조하였고 이 막들의 단면을 SEM-EDX(scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy)를^{11,12} 사용하여 황의 분포도를 측정하여 그래프팅된 스티렌 술폰산 고분자의 상대적 분포도를 관찰하였다. 이 실험에서 사용된 술폰화 조건은 그래프팅된 스티렌 고분자의 벤젠고리에 주로 정량적으로 반응하기 때문에 황의 분포를 통하여 그래프팅된 스티렌 고분자의 분포를 구할 수 있다.^{6,12} 또한, 그래프팅에 사용되는 불소고분자 필름인 FEP는 그래프팅이 잘 되는 필름으로 알려져 있어 방사선 그래프팅을 이용한 연료전지막을 제조하기 위해서 널리 사용되고 있다.^{1,3,4,9,12}

실 험

시료준비. 25, 50, 100 μm 의 두께의 FEP 필름은 UNIVERSAL Co. Ltd에서 구입을 하였고 스티렌은 Showa에서 98% 순도로 구입하였다. 클로로술폰산은 Kanto Chemical Co. Inc에서 98% 순도로 구입을 하였고 아세톤을 비롯한 용매는 일반 시약회사에서 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

방사선 그래프팅. FEP 필름은 5 cm \times 7 cm 크기로 자르고 아세톤으로 세척하여 건조한 후 스티렌/디클로로메탄 또는 스티렌/톨루엔 용액에 침지시킨다. 이렇게 필름이 침지된 용액은 10분간 질소로 충전한 후 Co^{60} 에서 발생하는 감마선에 의해 정해진 선량 및 선량률에 따라 조사하였다. 다음으로 조사된 용액에서 그래프팅된 필름을 빼내어 디클로로메탄에 넣어 24시간 동안 세척한 후 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 그래프트율은 아래 공식으로 계산되었다. 여기서 W_0 는 그래프트 전의 FEP 필름의 무게이며, W_g 는 그래프팅된 후의 FEP 필름의 무게이다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100$$

술폰화. 스티렌 고분자가 그래프팅된 FEP 필름에 술폰산기를 도입하기 위하여 그래프팅된 FEP 필름은 2% 클로로술폰산이 함유

된 1,2-디클로로에탄 용액에 24시간 동안 침지하였다. 이후 1,2-디클로로에탄에 세척을 하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 뜨거운 증류수에 4시간 동안 담가 두어 가수분해 반응을 진행시켰다. 가수분해한 막은 증류수로 세척한 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 건조하였다.

SEM-EDX 측정. 스티렌 술폰산 고분자의 그래프팅 분포를 측정하기 위하여 SEM-EDX(SIRION, FEI Company)를 이용하여 그래프팅과 술폰화 과정을 거쳐 제조된 막(polystyrene sulfonic acid-grafted FEP film; FEP-g-PSSA)의 단면을 관찰하였다. 제조된 막은 액체질소에 담가서 과단시킨 후 두 개의 지지체 사이에 탄소 테이프를 이용하여 붙이고, 백금으로 코팅 처리하여 SEM-EDX 측정을 하였다. SEM-EDX 측정 조건은 CPS(count per second): 2000~4000을 충족시켜 측정하였다. EDX 모드에서는 FEP-g-PSSA 막 단면에 분포된 황(sulfur)의 분포를 측정하고 분석하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 감마선 동시조사 조건하에서 25, 50, 100 μm 두께의

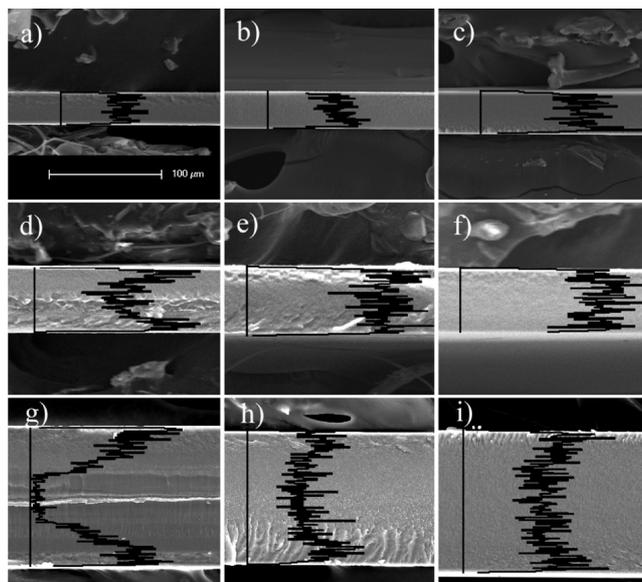
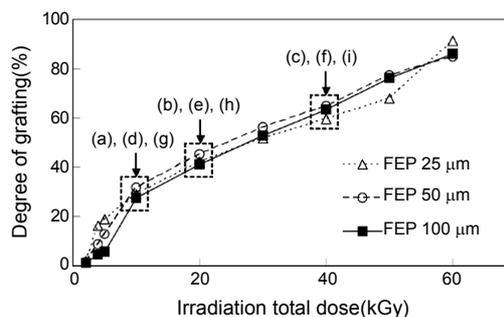


Figure 1. The relationship between the degree of grafting and the relative sulfur distribution on the cross-section of FEP-g-PSSA membranes prepared at various total irradiation doses with an irradiation dose rate of 2 kGy/h(styrene/DCM: 60/40 v/v ratio). Thicknesses of FEP films used are 25 μm (a, b, c), 50 μm (d, e, f), and 100 μm (g, h, i), respectively.

FEP 필름을 사용하여 제조된 FEP-g-PSSA 막의 조사선량에 따른 그래프트율의 변화를 그래프로 도식화하였고 이 중 27~65% 정도의 그래프트율 가진 막들의 SEM 단면 사진들과 상대적인 황의 분포도를 보여주고 있다. 그래프트된 FEP 필름은 스티렌/디클로로메탄 (60:40) 용액에 침지시킨 후 2 kGy/h의 선량률로 조사하여 제조하였다. 이 실험 결과 그래프트율은 조사선량이 증가함에 따라 증가함을 보여주고 또한, 같은 조사 조건에서는 FEP 필름 두께에 따른 그래프트율의 차이는 그래프트 초기를 제외하고는 크지 않음을 보여준다.

이 실험을 통해 여러 두께와 다양한 그래프트율을 가진 필름들이 제조되었고 클로로술폰산을 이용한 술폰화 과정을 거친 후 SEM-EDX로 스티렌 술폰산 고분자의 상대적 그래프트 분포도를 관찰하였다. Figure 1(a), (b), (c)에서의 얇은 막인 경우 주어진 그래프트율 범위에서는 균일한 황의 분포 경향을 보여준다. 그러나, Figure 1의 다른 그림에서 보듯이 필름의 두께가 증가할수록 필름 단면의 황의 분포가 균일하지 않게 되고 이 경우 필름 두께에 따라 일정이상의 그래프트율을 가져야만 균일한 황의 분포를 얻을 수 있음을 보여준다. 따라서, 100 μm의 두께를 갖는 FEP 필름을 사용한 경우 균일한 그래프트 분포를 위해서는 약 41% 보다 높은 그래프트율이 필요하게 됨을 보여준다. Figure 1(g)의 경우는 제조된 막의 중간 부분에 매우 낮은 황의 함량이 측정되었는데 이는 스티렌 술폰산 고분자가 이 부분에서 매우 적게 그래프트가 됨을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 상이한 두께를 가진 FEP 필름이 같은 조사선량에서 비슷한 그래프트율을 가지더라도 막 단면의 그래프트 분포에서는 필름 두께에 따른 큰 차이가 있음을 보여준다. 이와 같은 현상은 필름의 낮은 팽윤도로 인하여 스티렌 단량체가 그래프트되면서 필름 표면에서 내부로 서서히 확산되는 것을 보여주고 있다.

Figure 2는 스티렌 단량체가 디클로로메탄 용매 대신 톨루엔 용

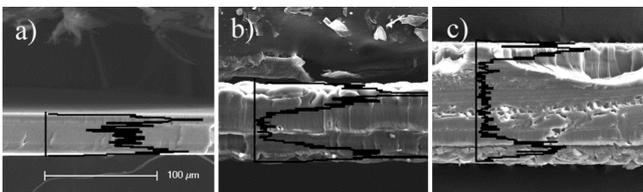
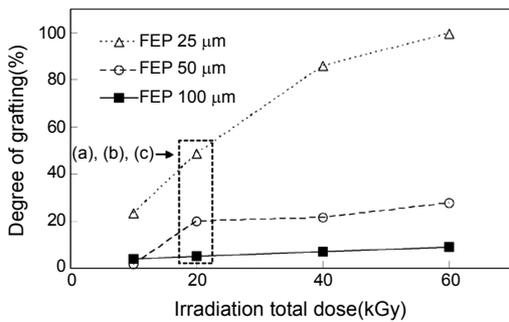


Figure 2. The relationship between the degree of grafting and the relative sulfur distribution on the cross-section of FEP-g-PSSA membranes prepared at various total irradiation doses with an irradiation dose rate of 2 kGy/h(styrene/toluene: 60/40 v/v ratio). Thicknesses of FEP films used are 25 μm (a); 50 μm (b); 100 μm (c), respectively.

매에 희석하여 사용할 경우 얻어지는 조사선량에 따른 그래프트율의 변화를 보여준다. 단량체와 용매와의 비율은 Figure 1과 같이 60:40으로 고정하였고 같은 선량률(2 kGy/h)로 조사하였다. 얇은 FEP 필름(25 μm)에 그래프트할 경우 같은 선량에서 디클로로메탄 용매보다 톨루엔에서 높은 그래프트율을 얻은 반면 두꺼운 필름에 그래프트한 경우 톨루엔에서 낮은 그래프트율을 보였고 필름 두께가 증가할수록 그래프트율에서 확연한 차이가 있음이 관찰되었다. 100 μm 두께의 필름의 경우 조사 선량이 증가함에도 불구하고 매우 낮은 그래프트율을 보이는데 Figure 2(c)에서 보듯이 필름의 표면 부근에서만 그래프트가 일부 진행되고 필름 내부로의 그래프트는 진행되지 않음이 관찰되었다. 50 μm 두께의 필름에서도 20 kGy 선량까지 그래프트율이 증가하다가 이 후 조사 선량 증가에 따른 그래프트율의 변화는 관찰되지 않았는데 Figure 2(b)에서 보여주는 그래프트 고분자의 분포는 50 μm 필름의 경우 100 μm 필름에 비해 조금 더 내부까지 그래프트가 진행됨을 확인하였다. 이와 같은 현상은 톨루엔을 용매로 사용할 경우 단량체의 필름 내부로의 확산이 필름 두께의 차이에 의해서도 결정될 수 있음을 의미한다. 여러 문헌에서 이미 보고된 FEP 필름의 용매에 의한 팽윤도와 그래프트 경향에 관한 연구 결과, 디클로로메탄이 다른 용매들과 비교하여 상대적으로 높은 팽윤도를 보이고 이는 동일 선량에서 높은 그래프트율을 가진 필름의 제조의 주요 원인으로 여겨진다.^{3,9,10} Figures 1과 2에서 관찰된 용매에 따른 필름 두께별 그래프트율의 차이는 FEP 필름이 상대적으로 낮은 팽윤도를

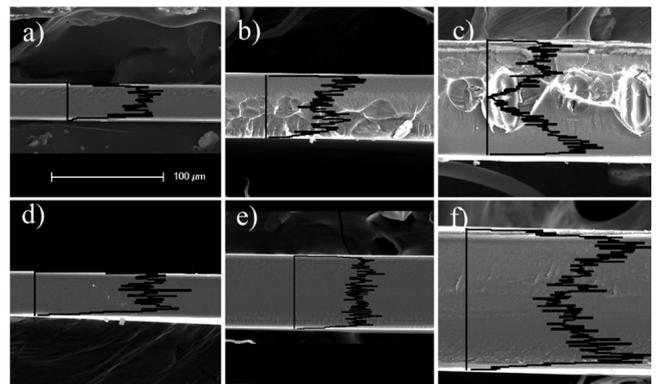
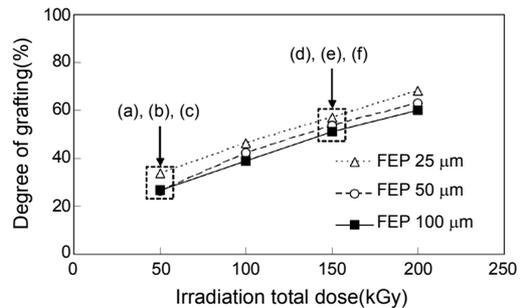


Figure 3. The relationship between the degree of grafting and the relative sulfur distribution on the cross-section of FEP-g-PSSA membranes prepared at various total irradiation doses with an irradiation dose rate of 10 kGy/h(styrene/DCM: 50/50 v/v ratio). Thicknesses of FEP films used are 25 μm(a, d); 50 μm (b, e); 100 μm (c, f), respectively.

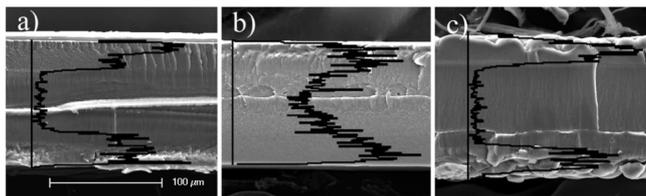
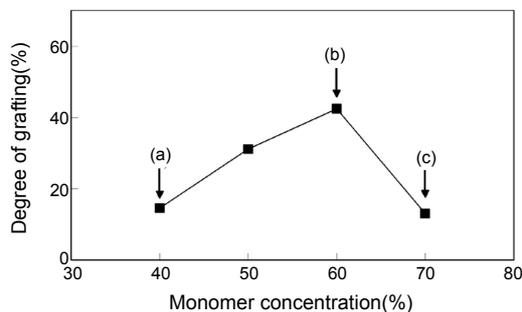


Figure 4. The relationship between the degree of grafting and the relative sulfur distribution on the cross-section of FEP-g-PSSA membranes prepared at various monomer concentrations in DCM with a total irradiation dose of 20 kGy and a dose rate of 2 kGy/h.

보이는 톨루엔 용액에서 그래프트가 진행되면서 더 심화되는 것으로 여겨진다. 얇은 막의 경우 그래프트가 진행되면서 그래프트된 부분의 팽윤도 증가에 의한 단량체의 필름 내부로의 확산이 증가되지만 두꺼운 막의 경우 그래프트 초기에 상대적으로 그래프트된 부분이 적어 필름 전체의 팽윤도의 증가 정도가 얇은 막에 비하여 감소하게 되고 조사가 진행될수록 증가되는 용액의 점성에 의한 단량체의 내부로의 확산 또한 저해되어 필름이 두꺼워 질수록 같은 선량에서 낮은 그래프트율을 보여주는 것으로 여겨진다.

Figure 3은 10 kGy/h의 높은 선량률과 50% (v/v) 스티렌/디클로로메탄 용액을 사용하여 제조한 FEP-g-PSSA막의 그래프트율의 변화와 막 단면의 스티렌 술폰산 고분자 분포를 보여준다. 이 그림에서 주어진 조건에서 필름 두께와 조사선량에 따른 그래프트율의 변화는 Figure 1의 결과와 비슷함을 보여주고 있고 술폰화한 후에 황의 상대적 분포 경향을 측정된 결과 Figure 1에서 사용된 2 kGy/h와 Figure 3에서 사용된 10 kGy/h 선량률 차이에 의한 시료들간의 황의 상대적 분포도는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 주어진 조사조건 범위에서 조사 선량률보다는 필름 내부로의 단량체의 확산 속도에 의해 그래프트율과 막 내부의 그래프트 고분자 분포가 결정되는 것으로 사료된다.

Figure 4는 스티렌 단량체와 디클로로메탄 용매의 비율이 100 μm의 두께를 갖는 FEP 필름의 그래프트율에 미치는 영향을 보여준다. 40%에서 60%의 단량체 농도 범위에서는 단량체의 농도가 증가할수록 그래프트율이 증가하지만 70%에서 그래프트율은 감소함을 보여준다. 이와 비슷한 실험 결과는 이미 여러 논문에서 보고되었으며 100 μm 정도의 두꺼운 불소고분자 필름에 그래프트할 경우 이러한 현상이 주로 발견된다.³ 또한, SEM-EDX를 이용한 그래프트 고분자의 분포 경향을 보면 Figure 4(a)에 비해 그래프트율이 증가된 Figure 4(b)에서 균일한 그래프트 분포가 관찰된다. 하지만 다시 그래프트

율이 감소된 Figure 4(c)에서는 Figure 4(a)와 같은 불균일한 그래프트 경향이 관찰되었다. Figure 4(a)의 경우는 낮은 스티렌 단량체 농도에 의한 필름 내부로의 단량체 확산 속도가 감소하였기 때문에 낮은 그래프트율과 균일하지 못한 그래프트 경향을 보이고 이후 60%까지 단량체 농도가 증가함에 따라 필름 내부로의 단량체 확산 속도가 증가하기 때문에 높은 그래프트율과 상대적으로 균일한 그래프트 분포도를 얻는 것으로 여겨진다. 70% 단량체 농도에서 그래프트율이 떨어지는 것은 단량체의 필름 내부로의 확산 속도가 감소되는 것을 의미하며 이는 높은 단량체 농도를 가진 용액이 방사선 조사에 의해서 많은 양의 호모폴리머(homopolymer)를 형성하게 되어 단량체의 농도를 감소시키고 또한 용액의 점성을 증가시켜 단량체의 확산을 방해하기 때문으로 여겨진다.

결론

이 실험에서 스티렌 술폰산 고분자가 그래프트된 FEP-g-PSSA막을 여러 방사선 조사조건에서 제조한 후 그래프트 고분자의 필름 단면 분포도를 SEM-EDX를 이용하여 측정하였고 조사조건에 따른 그래프트 경향을 연구하였다. 이 실험을 통하여 균일하게 그래프트된 막을 제조하기 위해서는 필름이 두꺼울수록 더 높은 그래프트율이 필요하게 됨을 확인하였고 단량체의 필름 내부로의 확산이 용이한 조건이 필요함을 알게 되었다. 디클로로메탄이 그래프트에 적합한 용매이며 수행된 실험조건하에서는 조사선량을 보다는 단량체의 필름 내부로의 침투속도가 그래프트 분포를 결정하는데 더욱 중요한 요인임을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 기초기술연구회 지원 협동연구사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3444 (1995).
2. M. M. Nasef and E. S. A. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 499 (2004).
3. M. M. Nasef, *Polym. Int.*, **50**, 338 (2001).
4. J. Huslage, T. Rager, B. Schnyder, and A. Tsukada, *Electrochim. Acta*, **48**, 254 (2002).
5. S. G. Gwon, J. H. Choi, J. Y. Sohn, S. J. An, Y. E. Ihm, and Y. C. Nho, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **266**, 3387 (2008).
6. L. Gubler, S. A. Gursel, and G. G. Scherer, *Fuel Cells*, **5**, 317 (2005).
7. K. M. Park, P. H. Kang, and Y. C. Nho, *React. Funct. Polym.*, **65**, 47 (2005).
8. K. Kang, P. H. Kang, and Y. C. Nho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1415 (2006).
9. H. P. Brack, H. G. Bührer, L. Bonorand, and G. G. Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795 (2000).
10. T. R. Dargaville, G. A. George, D. J. T. Hill, and A. K. Whittaker, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1376 (2003).
11. Y. Kimura, M. Asano, J. Chen, Y. Maekawa, R. Katakai, and M. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 864 (2008).
12. B. Gupta, F. N. Büchi, G. G. Scherer, and A. Chapiro, *J. Membrane Sci.*, **118**, 231 (1996).