

오링 고분자의 고압 수소가스 영향에 대한 자기공명 연구

정재갑*, 이창훈°, 김인규*

Magnetic Resonance Study of High Pressure Hydrogen Gas
Effect on O-ring Polymer

Jae Kap Jung*, Chang Hoon Lee°, In Gyoo Kim*

요약

수소충전소와 수소저장용기의 밸브와 파이프라인에서 고압 수소가스를 새지 않고 가두어 두기 위해 고압 수소 가스 환경에서 오링이 사용된다. 70 MPa의 고압 수소가스 영향에 따른 오링의 화학 구조 및 고분자 사슬의 파괴 현상을 비파괴적인 방법인 1H, 13C, 19F 원자핵에 대한 핵자기공명, 라디칼의 전자상자성공명과 주사전자 현미경 실험을 통해 다각도로 관측하였다. 이러한 방법들을 이용하여 고분자 오링 내부로 고압수소 침투 확산으로 인한 라디칼의 생성과 고무의 열화와 파괴메커니즘의 현상을 이해하고자 시도하였다.

Key Words : Magnetic Resonance, Polymer, O-ring, Radical, Hydrogen gas, Rubber

ABSTRACT

O-ring was used for gas sealing under the environment of high pressure hydrogen for valve and pipeline in hydrogen station and hydrogen storage vessel. The effect on high pressure hydrogen gas of 70 MPa in chemical structure and polymer matrix chain of studied O-ring have been observed by means of magic angle spinning nuclear magnetic resonance of 1H, 13C, 19F nuclei and electron spin resonance of radical ion. We have tried to understand the phenomena of deterioration/fracture mechanism caused by penetration/diffusion of hydrogen gas by employing these techniques.

I. 서론

고분자 소재는 수소 압력 용기의 라이너, 오링, 탄소 섬유 강화 수소 저장 용기 등의 고압 수소 가스의 밀폐에 다양하게 적용되고 있다^[1]. 실제사용 환경에서 고분자 소재들은 반복적으로 수소를 가압하고 감압하는 과정에서 압력(~70 MPa) 및 온도의 변화(-40~80 °C)를 겪게 되므로 그에 수반되는 열화를 피할 수 없

다. 보다 안정적이고 예측 가능한 소재의 관리 및 개발을 위해서는 실사용 조건에서의 고분자 소재의 열화 과정을 이해할 필요가 있다^[2].

한편 고분자 소재로서 그물구조를 갖는 가황고무나 합성고무, 그리고 비정질 특성을 갖는 플로로 일라스토펜이 사용된다. 수소 압력 용기의 오링으로 사용되었을 때 반복적인 압력 및 온도 변화에 노출되어 피로 파괴가 일어나 그 기능을 상실한다고 알려져 있다

* 본 연구는 한국표준과학연구원 주요사업 수소 BIG 사업(KRISS-2019-GP2019-0014)으로 수행되었습니다.

• First Author : (ORCID:0000-0003-4166-6696)Korea Research Institute of Standards and Science, Center for Energy Materials Metrology, jkjung@kriss.re.kr, 정희원

° Corresponding Author : (ORCID:0000-0002-0589-036X)Chosun University, Department of Biochemical & Polymer Engineering, artphys63@gmail.com, 정희원

* (ORCID:0000-0002-8508-7023)Electronics and Telecommunications Research Institute, kig547@etri.re.kr, 정희원

논문번호 : 201806-0-100-SE, Received June 14, 2018; Revised September 13, 2018; Accepted September 20, 2018

^{13,41}. 이러한 피로 파괴 과정은 거시적인 관점에서는 유사한 과정을 겪더라도, 미시적인 관점에서는 오링을 구성하는 일레스토머의 분자 구조에 따라 수소 압력 노출 효과에 대한 다른 특성을 보이므로 분자구조와 관련하여 가압한 수소 가스의 영향에 대한 연구가 필요하다.

오링 고분자의 핵자기공명 기법과 전자상자성 공명 연구는 고분자의 분자 구조 및 결정 구조 그리고 그 동력학적 변화를 비파괴적인 방법으로 추적하고 분자 수준에서 이해할 수 있는 대표적 방법의 하나이며, 기체, 액체, 그리고 고체 상태 모두 가능하다. 반복적인 수소의 가압 및 감압에 의해 일어나는 고분자 소재의 변화를 물질의 상태에 의존하지 않고 알아 낼 수 있는 유용한 방법이다^{5,6}.

본 연구에서는 70 MPa의 수소 압력에서 24시간 동안 2회 실 사용한 고분자 오링 소재와 고압 수소 가스에 노출되지 않은 동일한 소재에 대한 불소(¹⁹F), 수소(¹H), 그리고 탄소 (¹³C) 원자핵의 핵자기공명과 라디칼의 전자상자성 공명실험을 고체상에서 수행함으로써 고압 수소 가스의 영향에 대한 연구를 진행하였다. 또한 주사전자현미경 실험을 병행하여 자기공명 실험결과와 미시적 및 거시적 관점에서 상호작용의 연관성을 찾고자 시도하였다. 이러한 기초연구의 토대에서 궁극적으로는 수소가스에 민감하고 컴팩터한 자기공명 센서를 고분자 오링에 부착하여 수소 누출을 인시튜 실시간으로 감지할 수 있는 기술을 개발함으로써 안전한 수소사회 구현에 기여하고자 한다. 이를 달성하기 위해서는 인장강도 압축강도 등의 역학물성 측정, 열팽창과 비열 등의 열물성 측정과 임피던스 스펙트로스코피 등의 전기물성 측정과 더불어 현재 진행중인 전자와 원자핵의 자기공명 등의 측정과 결합한 결과분석을 통해 오링 고분자 시료의 수소 의존성 연구를 수행하여 궁극적으로 내 수소용 시료를 개발하는데 기여 하고자 한다.

II. 실험방법

실험에 사용된 시료는 일본 PRETECH 사에서 구입한 오링(제품번호 VEA1049-12 P112)으로 70 MPa의 수소압력에서 24시간 동안 2회 실 사용된 것이다. 이 오링은 실 사용됨으로써 그의 실링능력을 잃어버린 시료이다.

먼저 본 시료에 실사용 전후에 ¹⁹F MAS, ¹H, ¹³C 핵자기공명을 상온에서 수행하였는데 ¹⁹F MAS 핵자기공명 실험은 1.9 mm 직경의 지르코니아 로터의

HX CPMAS 프로브를 가진 400 MHz 고체 핵자기공명 분광기(AVANCE III HD, Bruker, 독일)를 이용하였고, ¹⁹F 원자핵의 라모어 주파수는 376.571 MHz이고 $\pi/2$ 펄스폭은 1.6 μ s 이고, 33 kHz 주파수로 로터를 회전시켜 스펙트럼을 얻었다. ¹H MAS 핵자기공명 실험은 2.5 mm 직경의 지르코니아 로터의 CP/MAS 프로브를 가진 600 MHz 고체 핵자기공명 분광기(UnityINOVA 600, Varian, 미국)를 이용하였고, $\pi/2$ 펄스폭은 5 μ s 이고, 25 kHz 주파수로 로터를 회전시켜 스펙트럼을 얻었다.

반면 ¹³C CP/MAS 핵자기공명 실험은 400 MHz 고체 핵자기공명 분광기(Bruker Avance II, 독일)를 이용하였고, ¹H 와 ¹³C 원자핵의 라모어 주파수는 각각 400.25 MHz와 100.66 MHz 이다. 직경 4 mm 로터의 HX CP/MAS 프로브를 가진 핵자기공명 분광기(AVANCE III HD, Bruker, 독일)를 이용하였고, ¹H 채널의 $\pi/2$ 펄스폭은 2.4 μ s 이고, ¹³C 채널과의 접촉 시간은 2 ms 이다. 화학적 이동량은 tetramethylsilane(TMS) 시료를 기준으로 정했다.

전자상자성공명은 한국기초과학지원연구원 서울서부센터의 X-band (9.64 GHz, EMSplus, Bruker, Germany) 기기를 이용하여 수행하였다. 외부자기장은 3400 G를 중심으로 하여 3000~3800 G 영역에서 교류자기장 10 G를 100 kHz로 변조하여 1 G 간격으로 휩쓸었다. 이 때 가해진 마이크로파는 0.74 mW이다.

마지막으로 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800, Japan)은 15 kV, 10mA에서 mix Lower+upper mode를 이용, 상온에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 논의

3.1 ¹⁹F MAS 핵자기공명

고압수소 가스에서 사용된 오링 고분자의 종류와 화학적 구조를 알기 위해서 ¹⁹F, ¹H, ¹³C MAS 핵자기공명을 수행하였는데 대부분의 오링은 위의 원소를 포함하고 있는 일라스토머로 구성되어 있기 때문이다. 먼저 ¹⁹F MAS 핵자기공명을 폴리머의 구조 규명을 위해 시도하였다.

그림 1은 고압 수소 환경에서 사용하기 전의 오링의 ¹⁹F MAS 핵자기 공명선을 보여준다. 모두 5개의 피크가 -81, -96, -116, -123, 그리고 -189 ppm에서 관측되었다. 각 피크의 화학적 이동량의 위치에 대응하는 고분자의 화학그룹(VDF, HFP)과 해당되는 분자식을 그림 1에 세로로 표시하였다^{7,8}. 이러한 결과로

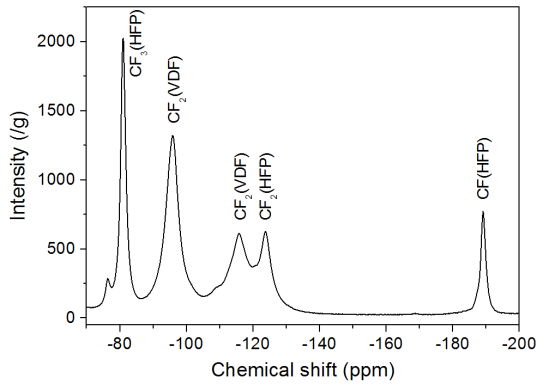


그림 1. 고압 수소 압력 처리 전 O-ring으로부터 얻은 ¹⁹F MAS 핵자기공명선. 세로로 표시된 것은 각 피크의 화학적 이동량에 대응 하는 FKM (poly(VDF-co-HFP)) 고분자의 화학 그룹과 분자식을 나타낸다.
Fig. 1. ¹⁹F MAS NMR spectrum for O-ring before exposure of high pressure hydrogen. vertical writing indicates chemical group and molecular formula of FKM polymer corresponding chemical shift.

부터 본 연구에 사용한 오링이 FKM 계열의 HFP 를 가진 VDF 의 코폴리머라는 것을 알 수 있었다⁹⁾. FKM (poly DF-co-HFP) 고 분자 오링의 분자구조를 그림 2에 나타내었다.

그림 1의 각 피크를 화학적 이동량에 따라 4개의 영역으로 나누고, 각 피크를 적분함으로써 FKM (poly(VDF-co-HFP)) 오링에 대한 VDF와 HFP 화학 그룹에 해당되는 화학성분에 대한 적분면적을 얻었고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

그림 1의 4개의 영역으로 분류(R₁, R₂, R₃, R₄)한 화학적 이동량에 따른 화학그룹, 화학성분과 적분면적 70 MPa의 고압수소 가압 전후의 오링시료로부터 얻은 ¹⁹F 핵의 MAS 핵자기 공명선은 그림 3에 나타내었다. 고압 수소 가압 전후의 공명선의 비교를 위해 스펙트럼은 시료 질량으로 나눔으로써 규격화 하였다. 수소 가압 전후의 화학적 이동량의 위치 변화를 없음을 알 수 있다. 특히 5 개의 피크의 중에서 -96 ppm 에 해당하는 피크만 고압 수소 가압 후 증가하였다.

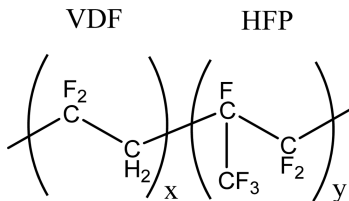


그림 2. FKM (poly(VDF-co-HFP)) 오링의 분자의 구조
Fig. 2. Molecular structure of FKM (poly(VDF-co-HFP)) O-ring

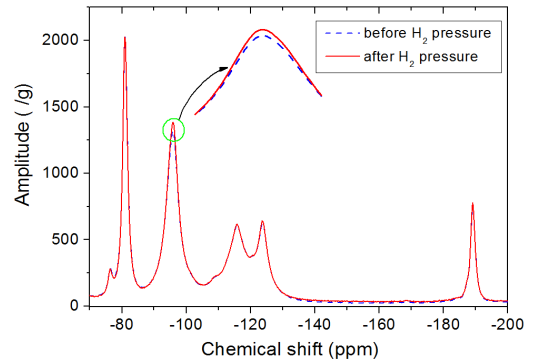


그림 3. PRETECH사의 FKM 오링에 대한 70 MPa 고압 수소 가압 전(검은 실선)/후(파란 점선)의 단위 질량 당 ¹⁹F MAS 핵자기공명선의 비교
Fig. 3. Comparison of ¹⁹F MAS NMR spectrum per unit mass for FKM O-ring(from PRETECH) before(black line) and after(blue dot line) exposure of high pressure of 70 MPa.

표 1. FKM (poly(VDF-co-HFP)) 오링에 대한 VDF와 HFP 화학그룹에 해당되는 화학성분에 대한 적분면적
Table 1. Integrating area of chemical composition corresponding VDF and HFP chemical group in FKM (poly(VDF-co-HFP)) O-ring.

region	chemical shift(ppm)	chemical composition	chemical group	integrating area
R ₁	-70 ~ -87	CF ₃	HFP	24.2
R ₂	-87 ~ -105	CF ₂	VDF	32.1
R ₃	-105 ~ -150	CF ₂	HFP, VDF	35.6
R ₄	-183 ~ -195	CF	HFP	8.1

-96 ppm 피크는 CF₂-에 해당하는 것으로 -CF₂-CH₂-CF₂-CH₂-CF₂-와 -CF₂-CH₂-CF₂-CH₂-CH₂-의 시퀀스에서 -CF₂- 그룹의 증가에 의해 야기된다. 이는 뒤에서 논의하게 될 ¹H MAS 핵자기공명선(그림 4)에서 수소 압력 처리 후 CF₂H 그룹의 증가와 잘 부합한다.

3.2 ¹H MAS 핵자기공명

그림 4는 오링으로부터 얻은 ¹H MAS 핵자기 공명선이다. 수소 70 MPa의 고압 수소 가스 가압 전후의 공명선의 상대 세기를 비교하기 위하여 각각의 스펙트럼은 질량으로 나누어 규격화하여 도시하였다. ¹H MAS 핵자기공명선은 2.8 ppm과 7.5 ppm에서 피크가 관측되었고, 수소 가압 전후의 화학적 이동량의 변화는 없음을 알 수 있다. 여기서 2.8 ppm은 FKM 내

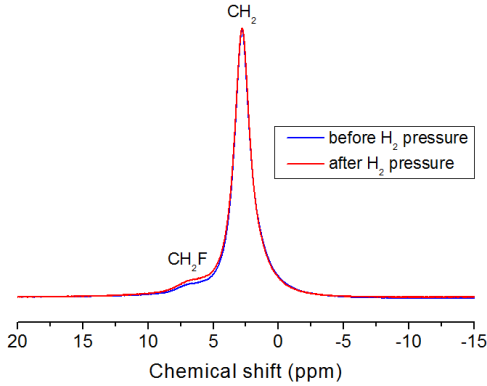


그림 4. FKM 오링에 대한 70 MPa 가압 전(파랑 실선)과 후(붉은 실선)의 단위 질량당 1H MAS 핵자기 공명선의 비교.

Fig. 4. Comparison of ¹H MAS NMR spectrum per unit mass for FKM O-ring(from PRETECH) before(blue line) and after(red line) exposure of high pressure of 70 MPa.

의 -CH₂ 그룹에 의한 것이고 7.5 ppm은 -CF₂H 그룹에 의한 것이다¹⁸⁾.

수소 가압 전후에 2.8 ppm의 ¹H MAS 핵자기공명선의 피크의 크기는 변화가 없지만 7.5 ppm 신호는 수소가스의 가압 후 공명선의 피크가 약간 증가하였다. 이것은 수소가스 가압 후에 FKM 내의 CH₂의 함량은 변화가 없으나 CF₂H의 함량은 약간 증가 증가하였다는 의미이다. 오링 고분자에 고압수소의 침투확산으로 야기되는 주 사슬의 끊김에 의해 발생한 CF₂ 라디칼이 수소 원자와 반응하여 CF₂H를 형성함으로써 사슬 중단이 일어나는 것으로 해석된다.

주목할 만한 것은 카본블랙의 aromatic carbon 원자에서 발생할 수 있는 라디칼과 수소 원자의 결합에 의한 자유라디칼 신호의 감소에 대응하는 수소 핵자기공명선 신호가 관측되지 않았다는 것이다. 이는 뒤에 논의되는 전자상자성 공명 신호 감소의 해석에 매우 중요한 단서가 될 것이기 때문에 매우 중요하다.

3.3 ¹³C CP/MAS 핵자기공명

70 MPa 고압 수소 압력에서 사용 전과 후의 오링 시료에 대한 ¹³C CP/MAS 핵자기공명 실험결과를 그림 5에 나타내었다. 32.3, 43.4, 119.2, 그리고 189.6 ppm으로 총 4개의 피크가 관측된다. 여기서 32.3, 43.4, 그리고 119.2 ppm은 FKM 고분자로부터, 189.6 ppm은 오링에 함유된 카본블랙의 아로마틱 카본으로부터 나온 것으로 생각된다.

43.4, 119.2, 그리고 189.6 ppm의 피크가 수소 가압 후에 약간 줄어든 것처럼 보이지만 실험에서의 신

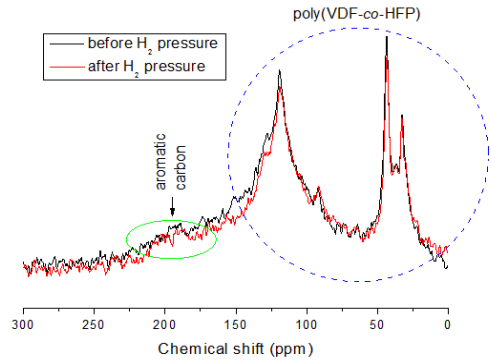


그림 5. PRETECH사의 FKM 오링에 대한 70 Mpa 수소 압력 처리 전(검은 실선)/후(붉은 실선)의 단위 질량 당 ¹³C CP/MAS NMR 신호 세기 비교.

Fig. 5. Comparison of ¹³C CP/MAS NMR spectrum per unit mass for FKM O-ring(from PRETECH) before(black line) and after(red line) exposure of high pressure of 70 MPa.

호대 잡음비를 고려하면 단정짓기는 어렵다. 수소의 투과로 새로운 탄소 화합물이 생성되었다면 그에 대응하는 새로운 피크가 관측되어야 한다. 그러나 현재의 감도와 분해능에서 새로운 피크는 발견되지 않았다.

고압 수소가스의 유입으로 고분자 주사슬의 절단이나 카본블랙의 자유라디칼의 밀도에 영향을 주었다고 한다면 라디칼 스핀 함량의 증가로 인하여 자유라디칼 주위에 있는 탄소핵의 ¹³C CP/MAS 핵자기공명선의 넓어짐에 의한 공명선 세기의 변화를 기대할 수 있다.

3.4 라디칼의 전자상자성 공명

고압 수소 가압 후 오링의 단위 질량 당 전자상자성 공명 신호의 세기가 감소하였다.(그림 6). 이는 수소 가스 가압 후 라디칼 수가 감소함을 의미한다. 이러한 결과는 핵자기공명 결과에서 설명하였듯이 오링의 주사슬에 있는 -C-F- 결합이 70 MPa의 수소 압력에 의해 변형되는 과정에서 절단된 후 수소 기체 중 일부와 반응함으로써 -C-F₂-H를 형성함으로써 사슬이 중단되기 때문이다.

전자상자성 공명에서 중요한 변수들인 g-인자, 선 폭 등의 변화는 없는 것으로 분석되므로 수소 압력에 의 노출이 자유라디칼의 종류를 변하게 하는 것은 아니다. 즉, 자유라디칼의 생성원인은 동일하지만 그 숫자가 수소 압력에 의해 감소한다는 것이다. 사전의 X-선 회절실험에 의해 오링에 배합된 물질이 카본블랙과 Ca(OH)₂인 것으로 판명되었다. 이들 중 자유라디칼을 가지고 있는 것은 카본블랙이다. 왜냐하면 카본

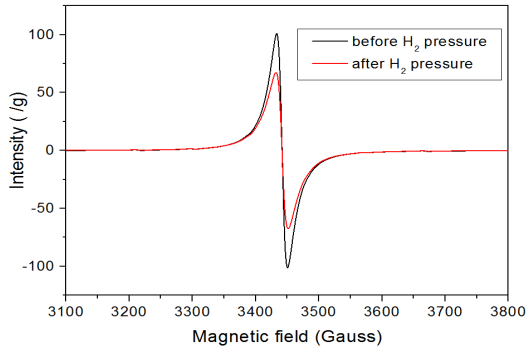


그림 6. 수소가스 가압 전(검은색 실선)과 후(빨간색 실선)에 PRETECH 사의 FKM 오링의 단위질량당 EPR 신호 세기의 변화.
 Fig. 6. Comparison of EPR spectrum per unit mass for FKM O-ring(from PRETECH) before(black line) and after(red line) exposure of high pressure of 70 MPa.

블랙은 C원자의 sp³ 혼성궤도에 미결합 자유라디칼(dangling bond)를 가지고 있기 때문이다.

수소 가압 전에 카본블랙에 있던 자유라디칼은 수소 가압 후 수소 원자와 결합, 포화되어 라디칼 특성을 잃고 전자상자성 공명 측정에 감지되지 않을 수 있다. 이럴 경우 동일한 시료에 고체 핵자기공명 신호에서 -C-H 결합에 대응하는 새로운 피크가 관찰되어야 한다. 그러나 새로운 ¹H나 ¹³C 핵자기공명 피크는 관측되지 않았다. 따라서 전자상자성 공명 신호의 감소를 설명하기 위해 다른 해석이 필요하다.

합리적인 해석으로써 주사를 절단에 의한 자유라디칼의 형성으로 자유라디칼에 의한 전자상자성공명 신호를 증가시켜야만 한다.

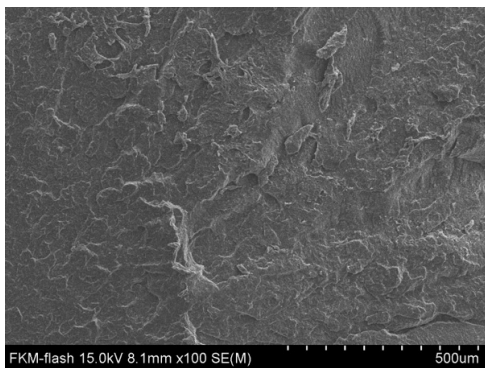
고체핵자기공명 결과에서 보여준 것처럼 절단된 사슬 -C-F₂- 라디칼 전체가 수소 원자와의 결합으로 -C-F₂-H를 형성하여 사슬이 중단된다 하더라도 자유라디칼에 의한 전자상자성 공명 신호의 세기는 감소할 수 없다. 왜냐하면 카본블랙으로부터의 자유라디칼 개수는 보존되기 때문이다. 따라서 전자상자성 공명 신호세기의 감소를 설명하기 위해서는 수소유입으로 카본블랙의 자유라디칼의 일부도 감소함과 동시에, 절단된 주사슬로부터의 자유라디칼도 수소원자와 결합하여 사슬이 중단되어야만 가능하다.

3.5 SEM 측정 결과

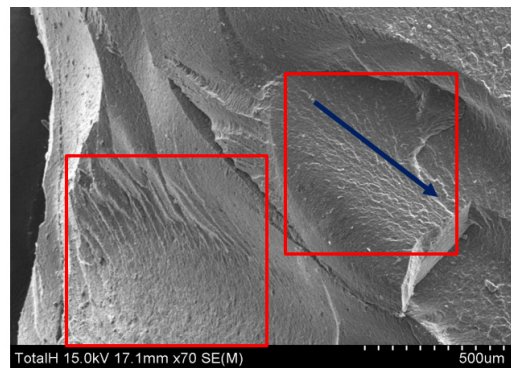
그림 7의 왼쪽은 고압 수소 환경에서 사용 전의 오링으로부터 얻은 이미지이고, 오른쪽 그림은 70 MPa의 수소 압력에서 사용되었던 오링으로부터 얻은 이미지이다. 수소 압력에 사용되기 전의 이미지에서는 어떤 방향성을 갖는 형태가 없다. 그러나 사용 후 오링에서 리버패턴(river pattern) 형태의 파열 흔적이 뚜렷이 관측된다.

고압 수소 환경에 사용되기 전의 오링 시료의 파단면 자체도 모든 방향으로 큰 굴곡이 관측되지 않지만 고압에서 사용한 오링시료에서는 매우 큰 폭의 굴곡이 먼저 관측되고 각 굴곡 내에 다시 리버패턴이 형성되는 양상을 보인다.

고압 수소압력에서 사용 된 오링 시료의 SEM 이미지(그림 7의 오른쪽 이미지)에서 왼편을 압력 용기 내부 쪽으로 임하는 오링 부분으로, 오른편을 압력 용기



Fresh O-ring



H₂-exposed O-ring (70Mpa)

그림 7. PRETECH사의 실 사용 FKM 오링에서 관측된 수소 장입 채널 형성 모습. 왼쪽: fresh 오링, 오른쪽: 70 MPa에서 2회 사용 후 파열된 오링(붉은 실선의 사각형 박스 2개는 채널이 형성된 지역을 표시한 것임, 사선 방향의 남색 실선은 대략적인 채널의 방향을 표시한 것임).

Fig. 7. Formation of hydrogen charge channel observed FKM O-ring from PRETECH company. left : fresh O-ring, right : H₂ exposed O-ring. Square box indicates the formation of channel and oblique arrow line(navy color) indicates the direction of channel.

의 바깥쪽에 임한 오링 부분으로 가정한다면 오링의 압력 용기 내부 쪽 부분과 오링의 압력 용기 바깥 쪽 부분은 각각 다른 압력 상황에 직면하게 된다. 즉, 내부 쪽은 70 MPa을 외부 쪽은 상압을 받고 있으므로 매우 큰 압력 차를 느끼게 된다. 이럴 경우 수소 압력 용기 내부의 수소는 고무 오링의 내부 쪽으로부터 외부 쪽으로 장입되어 들어오게 됨으로써 어떤 방향성을 유지할 것이다. 그림 7에 제시된 사용 후 오링의 방향성은 이러한 현상과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다. 이와 같은 가정을 받아들인다면 fracture tree pattern 형태의 파단면은 대기 중의 낙뢰 형태처럼 압력이 높은 쪽에서는 매우 큰 변형이 생성되지만 압력이 낮아질수록 변형이 세분화 될 수 있을 것이다.

종합하면 오링이 70 Mpa의 수소 압력 하에서 사용되게 되면 오링의 압력 용기에 직면한 부분과 대기압에 직면한 부분의 압력차에 의해 오링의 내부에도 압력의 기울기가 형성되게 된다. 따라서 오링 복합체의 공극과 같은 불균일한 밀도 분포로 인하여 낮은 밀도 부분에서부터 풍선효과를 배제할 수 없다. 이러한 풍선효과가 계속됨으로써 부풀림과 파열이 연속적으로 발생하여 채널구조의 형상을 초래한다. 파열에 의해 동반되는 사슬의 절단 등은 최종적으로 수소 원자에 의해 중단되는 것으로 보인다.

IV. 요약

70 MPa의 고압 수소 압력에서 24 시간 동안 2회 실제 사용한 오링 소재를 상온에서 ^{19}F , ^1H , ^{13}C 원자핵에 대한 핵자기 공명선과 라디칼의 전자상자성 공명선의 분석과 주사전자현미경을 통해 고압 수소가스 영향을 미시적이고 거시적인 관점에서 조사하였다. 먼저 ^{19}F MAS 핵자기공명을 통해 오링의 구조가 FKM 계열의 HEP 를 가진 VDF 의 공중합체라는 것을 알 수 있었고, 화학그룹에 속하는 분자식을 결정할 수 있었다. ^{19}F MAS 와 ^1H MAS 핵자기 공명선의 분석으로부터 고압 수소 가압 후 -96 ppm에 해당하는 CF_2 그룹의 피크가 증가하였다. 이는 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 와 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 시퀀스에서 CF_2 그룹의 증가에 의해 야기되는 것으로 해석된다.

오링에 고압 수소 가압 후 오링의 전자상자성 공명 신호의 세기가 감소되었는데 이는 수소 가압 후 라디칼 수가 오히려 감소함을 의미한다. 이러한 결과는 오링의 주사슬에 있는 $-\text{C}-\text{F}-$ 결합이 70 MPa의 수소 압력에 의해 변형되는 과정에서 절단된 후 수소 기체

중 일부와 반응함으로써 $-\text{C}-\text{F}_2-\text{H}$ 로 마감되는 현상 때문이다. 주사 전자 현미경 관측을 통해 고압 수소가스에 가압전의 이미지에서는 어떤 방향성을 갖는 형태가 없는데 고압 수소가스 가압 후 고분자 오링 내부로 고압수소 침투 확산으로 오링에서 fracture tree pattern이 뚜렷이 관측됨을 보인다.

References

- [1] R. Barth, *Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis*, Sandia Report 2013-8904, Oct. 2013.
- [2] S. Nishimura, *International Symposium of Hydrogen Polymers Team*, Hydrogenius, 2017.
- [3] J. Yamabe and S. Nishimura, "Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no 4, pp. 1977- 1989, 2009
- [4] J. Yamabe, T. Matsumoto, and S. Nishimura, "Application of acoustic emission method to detection of internal fracture of sealing rubber material by high-pressure hydrogen decompression," *Polymer Testing*, vol. 30, no. 1, pp. 76-85, 2011.
- [5] S. Nishimura and H. Fujiwara, "Detection of hydrogen dissolved in acrylonitrile butadiene rubber by ^1H nuclear magnetic resonance," *Chem. Physics Lett.*, vol. 522, pp. 43-45, 2012.
- [6] B. Ranby and J. F. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977.
- [7] T. J. Park, S. S. Choi, J. S. Kim, and Y. Kim, "Variable temperature high-resolution ^{19}F MAS solid-state NMR characterization of fluoro- carbon rubbers," *Bull. Korean Chem. Soc.* vol. 32, no. 7, pp. 2345-2350, 2011.
- [8] E. B. Twum, *Multidimensional NMR characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) and VDF-based copolymers and terpolymers*, Ph. D. Thesis of Univ. of Akron, U.S.A, 2013.

[9] S. Ando, R. K. Harris, G. A. Monti, and S. A. Reinsberg, "Analysis of cross-polarization dynamics between ^1H and ^{19}F in Viton fluoroelastomer using solid-state ^{19}F magic angle spinning and $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ cross-polarization magic angle spinning NMR," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 37, pp. 709-720, 1999.

이 창 훈 (Chang Hoon Lee)



1990년 : 고려대학교 물리 학과 졸업
1996년 : 고려대학교 물리학과 박사
2007년~현재 : 조선대학교 생명 화학고분자 공학과 교수
<관심분야> 전기공학, 측정과학, 고분자 화학물리

정 재 갑 (Jae Kap Jung)



1990년 : 고려대학교 물리학졸업
1992년 : 고려대학교 물리학과 석사
1998년 : 고려대학교 물리학과 박사
2001년 11월~현재 : 한국표과학 연구원

<관심분야> 전기공학, 측정과학, 고분자 화학물리

김 인 규 (In Gyo Kim)



1999년 : 고려대학교 물리학과 박사
1999년~2000년 : 일본 무기재 질연구소 (현 NIMS) 한-일 과학자, 기술자 방문 프로그램 연구원
2001년~현재 : 한국전자통신연구원, 책임연구원

<관심분야> NMR, 센서, 광전자소자, 그래핀, 에너지저장소자