

γ -선 조사방식에 의한 전도성 폴리머 제작 특성

소대화^{*} · 조용준^{*} · 임병재^{*} · G.A. Mun^{**} · V.A. Kovtunets^{**} · Z.S. Nurkeeva^{**} ·
V.V. Khutoryanskiy^{**}

^{*}명지대학교 전자공학과 · ^{**}Kazakh State National University

Electro-conductive polymer by γ -ray irradiation

Soh Dea-Wha^{*} · Cho Yong-Joon^{*} · Lim Byung-Jae^{*} · G.A. Mun^{**} · V.A. Kovtunets^{**} ·
Z.S. Nurkeeva^{**} · V.V. Khutoryanskiy^{**}

^{*}Dept. of Electronic Engineering, Myongji University

^{**}Kazakh State National University

dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

에틸렌글리콜(ethyleneglycol)을 이용한 폴리비닐에테르(polyvinyl ether)와 같은 고분자물질을 활용하여 Co^{3+} 방사선원으로 부터 γ 선을 조사시켜, 고분자 물질의 성질을 변화시킴으로써 화학, 전기전자, 환경 및 기타 여러 가지 응용분야에 적용하여 이용할 수 있는 기술을 개발하였다. 이를 바탕으로 관련재료의 단량체(monomer)로부터 중합체(polymer)를 합성하여 water swelling을 시키는 과정에서 각종 (금속) 이온을 흡입-제거하는 방법의 환경복원기술, 흡입 금속이온을 표면에 밀집시켜 금속막을 형성하는 응용기술, 생체조직의 대용물질로 활용하는 의용공학 및 열감지특성(thermal sensitive property) 또는 pH 감지특성(pH sensitive property)을 이용하여 의용기술에 적용하는 polymer 응용 기술 등의 폭넓은 활용을 위하여 그 일환으로 전도성 고분자 제조기술로의 활용가능성을 연구하였다.

Keywords

Radiation, Polymeric materials, physico-chemical and mechanical properties, Electrochemical properties, Poly(vinyl ether of ethylene glycol)

I. 서 론

폴리머 물질의 방사선처리는 규칙적인 물리화학 및 기계적 특성을 위한 효과적 방법중의 하나이다. 고에너지 방사선을 통한 폴리머 물질의 처리는 두 종류의 과정이 수반되는 것으로 알려져 있다. 첫 번째는 감성(degradation)으로써 폴리머의 분자량을 감소시키게 된다. 두 번째 과정은 교차결합으로써 3차원 폴리머 망을 형성한다. 보통 이 두 과정은 우세한 과정을 갖는 폴리머의 조사에 따라 계속해서 진행된다. 폴리머의 고유 성질이 명백히 그 과정에 영향을 미치며, 조사처리에 의한 과정에서 발생한다[1]. 현재 비닐에테르(vinylether)의 폴리머는 고유의 물리적, 화학적, 기계적 특성 때문에 연구자들에게 주목할만한 관심을 끌고 있다. 최근에 PVEEG가 상온에서 고무상태를 유지하면서도 폴리머로서의 특징을 나타낸다고 보고되었다. 또한 매우 낮은 스트레스(stress)가 가해질 때에도 매우 높은 신장이 관찰

되었다. 폴리머 시편의 파손실험 결과에서, 신장력이 약 400-500%로 나타났다. 스트레스를 제거하기 위해서 전형적인 고무상태와 같이 막의 부분적 수축이 진행되는 현상도 관찰되었다.

본 연구에서는 PVEEG를 기본으로 방사선 조사 효과에 따른 새로운 고무성질을 갖는 폴리머 화합물의 기계, 전기-화학적 특성에 대하여 연구하였다.

II. 실험 및 방법

PVEEG의 제작 방법으로 γ 선 조사를 통한 폴리머 합성법이 수용성(water-soluble)과 수팽창(water-swelling)의 혼성중합체 제작에 매우 효과적이다. 이전의 연구결과[5]를 바탕으로 Co "MRX-25M"을 이용하여 1 Gy/s 조사율과 10

kGy 흡착조사량으로써 에틸렌글리콜 비닐에테르에 γ선을 조사한 후, 중합반응을 통하여 에틸렌글리콜의 폴리비닐에테르 수화겔을 합성하였다. 교차결합(cross-linking) 역할제로는 디에틸렌글리콜(diethyleneglycol) 디비닐에테르(divinylether)를 사용하였다. 합성 후 비반응성 단량체를 제거하기 위하여 2주 동안 증류수로 세척하였다. 마이크로젤(microgel)을 만들기 위하여 평형상태에서 팽창된 수화겔(hydrogel)을 CONCEPT7200 (Bosch, 독일) 혼합기를 사용하여 분산시켰으며, 이러한 과정을 통하여 두 종류의 시편을 제작하였다. 첫 번째 시편은 몇 주 동안 공기 중에서 건조시킨 순수한 폴리(에틸렌글리콜 비닐에테르) 마이크로젤이고, 두 번째 시편은 20 ml, 0.005 M의 AgNO₃ 수용액과 250 ml의 마이크로젤을 혼합하여 제작하였다. 건조과정중에 Ag⁺ 이온을 함유한 시편은 AgNO₃의 금속 Ag로의 변화로 인한 부분적인 감소 때문에 검은 색을 띤다. 건조 후 제작된 시편은 두께 3-5 mm, 10×20 mm의 크기로 절단하였다. 조사는 2 MeV 전자에너지를 갖는 선형전자 가속기(ELU-6, 러시아)를 사용하였고, 흡수조사량은 다음의 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$D = dE/dx \cdot 10^3 \cdot \tau \cdot j \dots (1)$$

여기서 dE/dx는 물질의 에너지 흡수상수이고, τ는 조사시간(s), j는 전기전류밀도(μA/cm²)이다. 조사율은 1.56 kGy/s이고 흡수량은 10-100 kGy의 값을 나타냈다. 합성물의 기계적 특성은 압착모드 하에서 2167P-50(러시아)을 이용하여 연구하였다. 강성지수는 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$k = F/\Delta h \cdot S \dots (2)$$

여기서 F는 인가된 힘(N)이고, Δh는 스트레스(σ)하에서 시편 두께의 수축변화량, S는 시편의 표면적(mm²)이다. 동적 압축은 식(3)을 이용하여 측정하였다.

$$\epsilon = (\Delta h/h_0 \cdot \Delta \tau) \cdot 100\% \dots (3)$$

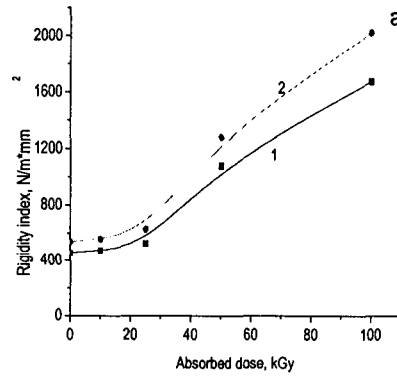
여기서 h₀는 시편의 출발 두께이고, Δτ는 압착 시간이다. 물질의 전기저항은 범용전압계(V73-42, 러시아)를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

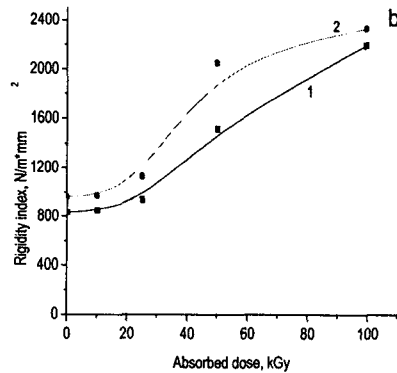
건조 상태에서 비닐에테르 폴리머의 유일한 기계적 특성은 -30℃ 이하의 매우 낮은 유리상(glass) 전이점을 갖기 때문이다[3,4]. 그러므로 일반조건에서 고무상태는 매우 낮은 스트레스가 인가될 때 매우 높은 신장력을 갖는 폴리머가 될 가능성이 있다. 비닐에테르 폴리머에 대한 방사선 처리의 주요 효과는 교차결합을 형성시키는 것이

고 중합체 형성을 유도한다는 것이다[6]. 건조과정 후에 혼합기를 사용하여 PVEEG 매크로젤(macrogel)을 분쇄한 후 제작한 마이크로젤은 고무와 같은 특성을 갖는 고체물질이다. 본 실험에서는 흡수량의 함수로써 시편의 압착성을 조사하였다. 흡수조사량에 대하여 순수한 폴리머와 Ag⁺ 이온에 의해 포화된 시편의 강성지수 의존성을 그림 1(a, b, c)에 나타냈다.

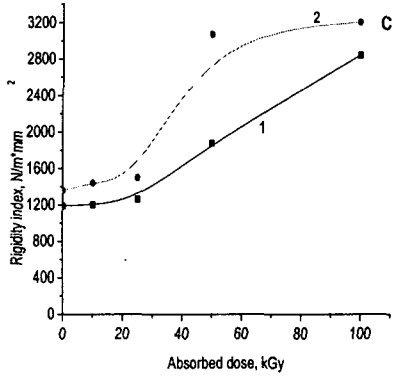
흡수조사량의 증가는 그림 1에서와 같이 폴리머 물질의 교차결합에 의해서 시편 압착성의 감소를 일으킨다는 것을 알 수 있다. 사전에 AgNO₃에 의해 포화된 시편은 순수한 PVEEG을 이용한 시편보다 강성률이 높다는 것을 알 수 있다. 이는 물질 내부에서 발생하는 부가적인 구조 형성 과정 때문으로 판단된다.



(a) 100 N



(b) 200 N



(c) 300 N
 그림 1. 인가된 힘에 따른 (1) 순수한 PVEEG과 (2) PVEEG + AgNO₃ 시편의 강성지수

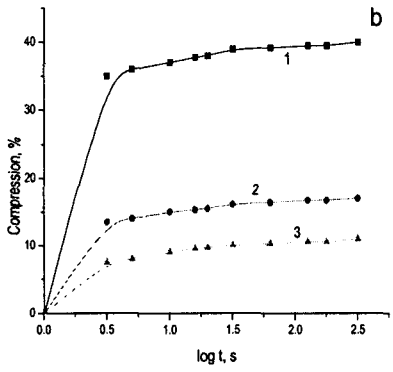
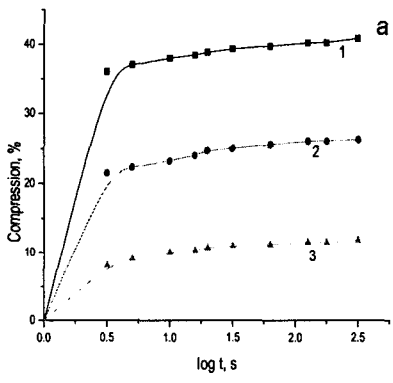


그림 2. 100 N의 힘이 인가될 때 시간에 따른 (1) 순수한 PVEEG과 (2) PVEEG + AgNO₃ 시편의 압착률 의존성. 조사량: (a) 0, (b) 50, (c) 100 kGy.

그림 2는 동적 압착에 대한 결과를 나타낸 것이다. 흡수조사량에 따라서 시편은 두께는 처음 수초동안의 스트레스에 의해 상당히 줄어들었으며, 이후는 압착률의 완만한 증가를 나타냈다. 시편의 최대 압착률은 조사를 하지 않은 시편에서 약 35-37%로 측정되었다. 시편의 분해는 가역적이었고 고무상태를 유지하였으며, AgNO₃에 의해 포화된 시편에서 더 낮은 압착률을 나타냈다.

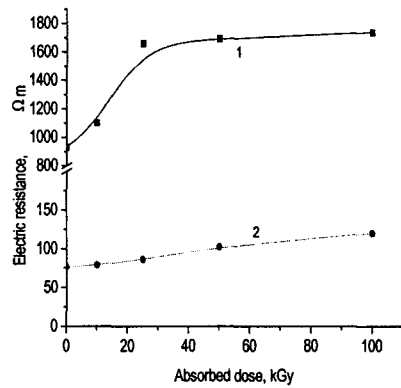


그림 3. 흡수조사량에 따른 (1) 순수한 PVEEG과 (2) PVEEG + AgNO₃ 시편의 전기저항 의존성.

그림 3은 제작된 복합 물질의 흡수조사량과 전기저항의 관계를 나타낸 것이다. AgNO₃에 포화된 물질은 순수한 폴리머보다 낮은 전기저항 특성을 보였으며, 이는 Ag⁺ 이온, NO₃⁻과 미량의 수분에 의한 이온전도성에 기인한 것이다. 두 경우의 시편에서 흡수조사량의 증가에 따라 물질의 전기전도성이 감소하는 것으로 측정되었다. 이는 교차결합 과정과 전하 운반자 이동성의 손실과 관련이 있는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

에틸렌글리콜(ethyleneglycol)을 이용한 폴리비닐에테르(polyvinyl ether)와 같은 고분자물질을 활용하여 Co⁶⁰ 방사선원으로부터 γ선을 조사시켜, 고분자 물질의 성질 변화를 유도하여 화학공학, 전기전자공학을 비롯하여, 환경 및 기타 응용분야에 적용할 수 있는 기술을 개발을 통하여 전도성 폴리머를 제작하였다. γ선 조사를 통한 비닐에테르 폴리(에틸렌글리콜)를 이용하여 제작한 폴리머 물질은 전형적인 고무-상태의 특성을 나타내었다. 폴리머의 방사선 조사처리는 교차결합을 형성시켰으며, 이를 통하여 기계적 특성을 향상시킬 수 있었다.

얻어진 물질을 AgNO₃로 포화처리를 하였을 경우, 전기저항을 상당한 범위에서 감소시켜 전도성을 증가시켰고, 동시에 폴리머의 강성률을 증가시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동 연구사업(과제번호: M6-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] Ivanov V.S., "Radiation Chemistry of Polymers", Utrecht, The Netherlands, 1992.
- [2] Reyntjens W.G.S., "Goethals E. New materials from poly(vinyl ethers)", Polym. Adv. Technol. p. 107, 2001.
- [3] Khutoryanskiy V.V., Cascone M.G., Lazzeri L., Barbani N., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Bitekenova A.B., and Dzhushupbekova A.B., "Hydrophilic films based on blends of poly(acrylic acid) and poly(2-hydroxyethyl vinyl ether)". I. Thermal, mechanical and morphological characterization, J. Mater. Chem., submitted
- [4] Molyneux P., "Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior", CRC Press. Vol.1, 1983.
- [5] Nurkeeva Z.S., Shaikhutdinov E.M., Seitov A.Z., and Saikieva C.Kh., "On radiation polymerization of vinyl ethers of glycols and aminoalcohols", p. 932, 1987.
- [6] Sabharwal S., Mohan H., Bhardwaj Y.K., and Majali A.B., "Radiation induced crosslinking of poly(vinyl methyl ether) in aqueous solutions", Radiat. Phys. Chem., p. 643, 1999.