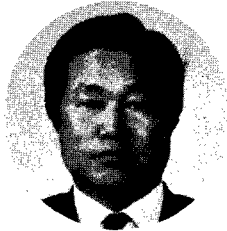


放射線에 의한 高分子重合

Radiation Induced Polymerization



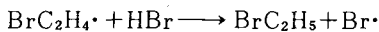
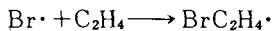
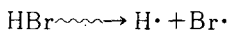
嚴 泰 允

(韓國에너지研·化學分析室 室長)

1. 緒 言

放射線을 이용한 化學反應은 오래전부터 基礎研究가 수행되어 왔으며, 이는 放射線을 短時間 照射시켜 다른 方法으로는 만들기 어려운 短壽命의 化學種을 生成시키고 反應過程을 밝히는 研究가 對象이 되어 왔다. 한편으로는 放射線照射에 의해 生成되는 이러한 活性化學種을 利用한 合成研究도 活發히 進行되어 실제로 ^{60}Co 로부터 나오는 γ -線을 照射시켜 Ethylene과 HBr의 混合物로부터 Ethylbromide를 만드는 方法이 工業的으로 쓰이고 있다.

이 反應은



와 같이 放射線에 의하여 勵起된 라디칼에 의하여 反應이 始作되는 것으로 이와 같은 形態의 反應이 高分子重合反應에도 利用되어 1938年 最初로 液狀의 Vinyl monomer의 重合反應이 報告된 以來로 많은 研究者들에 의하여 放射線에 의한 重合反應(以下 放射線重合이라 부름)이 追究되어 왔다.

2. 反應 메카니즘

2.1 Initiation

化學的 方法에 의한 Initiation과 比較하여 볼 때, 放射線에 의한 重合反應의 Initiation의 特徵은 다음과 같다.

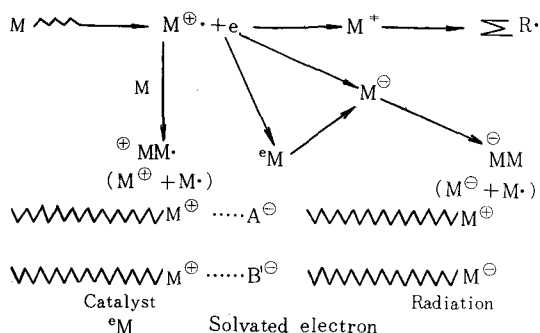
1) 低温重合: 大量의 initiation species, 即 自由라디칼, 또는 이온들이 대단히 짧은 時間에 生成될 수 있어 測定 가능한 反應速度로 低温에서의 重合이 可能하다.

2) 固相重合(Solid-State Polymerization); 不均一相에서도 重合反應이 대단히 均一하게 進行할 수 있어 이 點은 적절한 條件下에서 固相重合에 널리 쓰일 수가 있다.

3) 이온重合; 放射線反應과 關聯한 電子移動(Electron transfer)反應이 광범위하게 일어날 수 있으므로 이온重合뿐만 아니라 이온-라디칼, 라디칼-이온重合反應에 應用될 수가 있다.

그림 1에서 나타낸 바와 같이 monomer가 먼저 이온화하는 過程을 거쳐 陽이온-라디칼 그리고 電子들이 再結合되거나 分離되는 過程을 거쳐 反應이 始作된다. 그 이후에 양이온-라디칼이 다른 monomer에 결합되어 한쪽 끝에 라디

<Fig. 1> Primary process of radiation-induced polymerization.

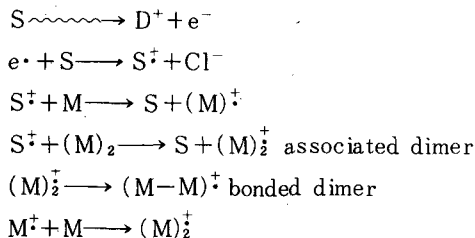


칼이, 그리고 다른쪽 끝에 양이온이 있는 결합 고리를 만들게 된다. 그 다음에 일어나는 Propagation은 각 부분에서 독립적으로 進行하게 된다.

동시에, 初期의 이온화과정에서 生成된 電子들은 monomer에 捕獲되어 음이온-라디칼들을 만들게 되며, 이러한 음이온-라디칼이 다른 monomer에 결합되어 한쪽 끝에 라디칼이, 그리고 다른쪽 끝에 음이온이 있는 결합고리를 만들어 각 活性部位가 독립적으로 Propagation과정을 일으키게 된다.

α -methylstyrene에 대한 放射線重合의 initiation反應메카니즘은 Pulse-radiolysis에 依하여 究明되었다.

Dichloro ethane용매(S) 中에서 室温에서 實驗한 結果, 溶媒의 음이온이 安定한 음이온(Cl^-)으로 효율적으로 轉移하고 陽電荷를 띤 中間體가 쉽게 檢知되었다.



2.2 Propagation

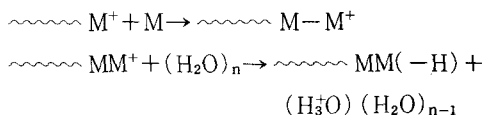
放射線이 monomer system에 作用한 결과 生

成된 여러 種類의 活性種(Active Species)들은 다양한 양이온 또는 음이온 重合反應을 開始할 수가 있다(그림 1). 触媒에 依한 重合反應과 比較하여 볼때 放射線重合의 特徵은 아래와 같다.

- 1) 라디칼과 이온 重合의 共存
- 2) 자유이온에 依한 Propagation
- 3) 개시반응에서의 이온-라디칼의 기여

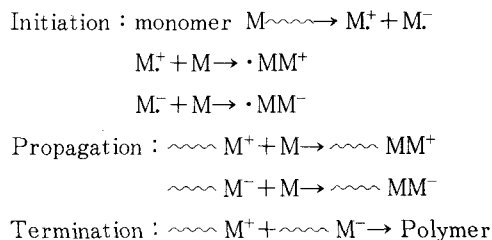
触媒에 依한 重合은 Propagation이 不活性의 counter-ion들과 함께 끝나게 되나 放射線重合에서는 Propagation이 자유이온에 依해 進行한다는 點이 많은 關心을 끌고 있다.

이온種(ionic species)들은 물과 같은 不純物이 微量이라도 있으면 쉽게 反應이 阻止된다.



위 反應에서 물과의 反應이 먼저 進行하게 된다.

Radical Induced Ionic Addition Polymerization은 아래와 같이 세 단계를 거쳐 進行한다.



3. Solid-State Polymerization (固相重合)

1950年 이후의 高分子科學分野에서 가장 흥미있고 색다른 主題中의 하나가 바로 固相重合分野라 할 수 있다. 이 새로운 分野의 開發은 X線과 γ 線 등의 이온化放射線의 使用으로 이루어졌다. 最初의 固相重合이 1951年에 固體 Ethylene glycol dimethacrylate로부터 電子빔照射에 依한 重合體를 얻은 것으로 始되어 여러 研究가 後에 계속되었다. Acrylamide, Hexam-

ethylcyclotrisiloxane, Vinyl monomer 들에 對한 重合反應들이 이루어졌다.

이러한 初期의 研究는 이런 形態의 重合이 과연 結晶狀態에서 進行하는가에 對한 많은 論難을 일으켰으며 여러 觀點에서 檢討되었다. 그러나 結晶內에서의 分子의 配置와 可能한 結晶缺陷 등 結晶의 物理的인 狀態가 固體狀態의 反應에 影響을 미치며, 分子結晶의 物理的 性質 또한 分子內의 Hindered rotation 또는 Pendant group에 依해 影響을 받는다는 사실은 틀림이 없는 것이다. Initiation, Propagation, Termination 반응도 각각 結晶의 狀態에 따라 달라진다.

4. 應 用

放射線重合과 關聯된 反應은 오늘날 대단히 널리 알려져 있다. 그러나 이것을 活用하는 分野들의 새로운 開拓은 아직도 많은 여지가 남아있다고 볼 수 있다. 이러한 放射線重合의 應用分野중 몇몇 흥미있는 分野만을 살펴보면 다음과 같다.

4.1 Curing(表面硬化處理)

放射線Curing이란 여러가지 不飽和 Prepolymer, 反應性Oligomer 등과 Monomer 混合物의 放射線에 依한 硬化反應의 總稱으로, 특히 5~100 μ 정도 薄層皮膜의 原子線에 依한 表面處理 Curing은 가장 有望한 放射線利用Process의 하나이다. 熱Curing에 비해 生産速度가 빠르고 製品의 品質管理가 쉬우며 最終 製品의 品質이 우수하고 熱이나 溶媒를 使用하지 않기 때문에 에너지節約과 公害가 없다는 長點외에도 熱에 敏感한 化合物에 쓸 수 있다는 特徵이 있다. 對象은 自動車의 Plastic部品, Hard Board의 塗裝, 종이, 木材, 金屬의 保護Coating, 접착제, 섬유수지의 加工 등이다.

實例로 Acryl系 共重合體와 Acryl系 多官能

性monomer를 主性分으로 하는 放射線硬化用 塗料의 開發, N-Methylacryl amide의 放射線 Crosslinkage, 難燃화를 위한 Vinyl系 難燃劑의 含浸重合, 不織布의 放射線에 依한 接着加工等に 應用되고 있다.

4.2 微粒子狀의 重合

電子線에 依한 高線量率下에서 Styrene을 乳化重合(Emulsion Polymerization)하면 透明 또는 半透明의 매우 작은 微粒子가 얻어지는데 Vinylacetate의 경우 重合率은 수秒안에 90% 정도에 이를 정도이고 重合度는 2,500정도였다. 照射를 Pulse化하는 것도 可能하고 이 경우 重合性은 더욱 커진다. 이들 微粒子를 燒成하여 膜을 만들면 구멍의 지름이 4.5nm 정도의 크기를 가진 多孔性膜이 얻어지고 Polypropylene의 多孔性필름에 複合成膜하면 限外濾過膜을 얻을 수 있다. 1,6-Hexanediol-diacrylate 등의 多官能性 monomer를 포함한 多元 monomer系의 γ 線乳化重合을 하면 Crosslink된 微粒子Polymer가 生成된다. 이것에 다른 monomer系를 첨가시켜 두 번째로 重合을 하면 원래의 微粒子를 Seed로 하여 그 表面에 비교적 重合도가 작은 polymer의 皮膜層을 形成시킬 수가 있다.

이러한 2중 構造의 微粒子는 크기가 0.1~1 μ 의 일종의 graft Latex로 생각되는데 이 方法에 依해 微粒子表面의 塗膜性能 다른 熱硬化性樹脂와의 相溶性 등을 改良할 수 있으며, 이외에 反應性 microgel로서의 官能성을 높일 수도 있다. Methacrylic acid-2-Hydroxyethyl 등의 官能基를 가진 monomer의 放射線乳化重合 또는 懸탁중합을 하여 反應性 microsphere를 만들어 抗體 등을 그 表面에 化學結合시켜 固定化하는 研究도 있는데 이 경우 放射線重合을 할 경우 触媒殘渣를 含有하고 있지 않으므로 無毒性으로 주목을 받고 있다. 放射線重合에 依하면 重合物의 安定도가 增加하는 例도 있으며, ethylene

이나 tetrafluoroethylene의 γ 線乳化重合에서와 같이 乳化劑없이도 安定한 Latex가 얻어지는 경우도 있다.

4.3 Plastic Composite

放射線의 다른 特性인 物質의 透過力을 活用하여 物體内部와 固體에서의 反應性을 應用한 例는 放射線重合의 特徵인 것으로 보아야 할 것이다. 그 代表的인 例가 Plastic Composite의 製造에 쓰이는 경우로서 Wood plastic Composite(WPC)를 들 수가 있다.

이 技術은 美國에서 實用化하고 있는데 그中 Perma Grain社는 700,000Ci의 ^{60}Co 를 使用 Methylmethacrylate(MMA)를 含浸시킨 硬化材의 水中照射에 依한 硬化重合反應을 利用하고 있다. 水中照射은 차폐Concrete가 필요없고 反應熱의 除去도 쉬운 長點이 있다. 觸媒法으로 만든 WPC에 比하여 製品의 品質도 우수하고 變色, 變形도 잘 되지 않는다고 報告하고 있으며 Composite化함으로써 木材의 美觀, 耐磨耗性, 硬度, 強度, 尺寸安定性, 耐藥品性, 耐炎症 등이 向上된다고 알려져 있다.

Plastic Impregnated Concrete(PIC)는 Concrete成型物에 MMA를 加壓含浸시켜 γ 線照射에 依해 硬化시킨 것으로 Composite化에 依해 機械的強度, 耐水性, 耐藥品性 등이 改良된다. 또한 放射性廢棄物의 海洋投棄用 容器材料로서의 耐久性 등이 檢討된 바 있다.

한편, Ceramic代用物로 Clay Polymer Composite(CPC)도 開發中에 있으며 이와 같은 固體 또는 構造物의 內容에 含浸分散시킨 monomer의 重合手段으로서 放射線重合이 有用할 뿐만 아니라 Polyvinylchloride에 Tetraethyleneglycol dimethacrylate와 같은 多官能性 monomer를 混合해서 電線用 銅線에 被覆하고 여기에 放射線을 照射시켜 Crosslinkage를 시키는 Process도 實用化되어 있다.

4.4 機能性物質의 固定化

熱分解에 依해 gas를 發生하는 發泡劑를 Acrylamide나 Acrylic acid 등의 monomer와 混合하고 γ 線重合에 依한 反應熱을 制御해서 硬化시키면 加熱에 依해 膨脹하는 發泡性樹脂가 얻어진다.

잘 알려져 있는 Polyethylene foam製造 Process는 熱分解性 發泡劑와 Polyethylene을 混合하여 Sheet狀으로 壓出成型한 다음 여기에 放射線을 照射시켜 Crosslinkage시켜 發泡性Sheet를 만드는 것이다. 熱에 不安定한 機能性物質을 monomer나 Polymer에 分散 混合하고 重合이나 Crosslinkage를 利用해서 그대로 複合하는 反應加工은 放射線重合의 應用分野이다.

生理活性物質의 Controlled Release를 위한 應用은, 低溫에서 安定하게 固定化하는 方法도 重要하지만 현재에는 固定化의 目的, 즉 固定化시키려는 物質을 高分子基質의 加水分解나 免疫應 등의 表面生物學的反應을 利用한 것인가 또는 機能性物質의 放出에 利用할 것인가에 따라 担體의 構造나 性分の 分散狀態를 設計, 制御하는 것이 重要한 課題로 되어 있다.

4.5 Graft 共重合

固體高分子중에 쉽게 活性點을 生成시킬 수 있는 放射性重合의 特徵은 Graft共重合에서 잘 活用되고 있다. 最初의 研究는 섬유, 필름 등의 質的인 改良에서 醫療用 材料나 分離機能膜의 合成을 目的으로 하는 研究로 옮겨가고 있다. 例를 들면 Polytetrafluoroethylene에 Acrylic acid나 4-Vinylpyridine을 graft시켜 이온交換膜이나 Mosaic膜의 合成을 試圖하고 있으며 Silicone고무판에 N-Vinylpyrrolidone을 graft시켜 抗血栓性材料를 合成하는 研究를 進行하고 있다. 含弗素膜이나 Polyurethane膜에 親水性 monomer의 graft에 依해 選擇性透過膜이나 抗凝血性膜의 合成도 研究되고 있다.