

방사선에 의한 그라프트공중합

노 영 창

서 론

Charlesby와 Dole는 원자로내에서 폴리에틸렌의 방사선효과를 처음으로 연구하였는데, 이것이 방사선가공의 시발점이 되었다. 그들은 폴리에틸렌이 방사선 조사에 의해서 용점보다 높은 온도에서는 용해하지 않고, 또한 인장강도도 증대하며, 기타의 물리화학적, 기계적성질도 크게 변화한다는 것을 알게 되었다. 이것은 폴리에틸렌 분자쇄가 방사선 조사에 의해서 가교가 형성되기 때문에 일어나는 현상으로 밝혀졌다. 그 후 각종 고분자재료에 단량체를 공존시켜 방사선처리 함으로써 고분자재료가 크게 개질된다는 것을 알게 되었다.

방사선조사에 의한 고분자재료의 개질법은 방사선이 고체중이나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으킬 수 있는 특징을 갖고 있고, 촉매를 사용하지 않음으로써 생성물이 오염될 염려가 없기 때문에 다방면에 이용되기 시작하였다.

그라프트 중합법^{1~4}에 의하면 기재와 단량체의 조합에 의해서 기재에 여러가지 성질을 부여할 수 있다. 방사선을 이용하여 반응시키는 경우 방사선의 투과력이 크고 기재내부에 활성점이 생성되기 때문에 기재전체가 균일하게 개질될 수 있다.

그라프트 중합법은 고분자의 염색성, 접착성 등을 향상시킨다거나 기능성 관능기를 고분자에 도입하여 이온교환막, 증급속포집제, 유해기체 흡착제, 생물활성체의 고정, 전지용 격막 등을 만드는데도 이용

되고 있다.

본 고에서는 방사선에 의한 그라프트 방법 및 종류, 그라프트 system에서 방사선화학적 문제점, 그라프트 mechanism 등을 취급하였으며, 또한 첨가제에 의한 그라프트 반응의 촉진, 단일중합체(homopolymer)의 생성을 억제시키는 방법 및 방사선 그라프트 반응을 이용한 응용예를 중점적으로 다루었다.

방사선 그라프트 종류 및 반응

동시조사법

고분자 A_p를 단량체 B와 함께 조사하여 그라프트 중합시키는 방법으로, 조작이 간단하고 생성한 라디칼(radical)을 그대로 이용하기 때문에 조사량이 적어도 되는 이점이 있다. 반면 반응중에 단일중합



노 영 창

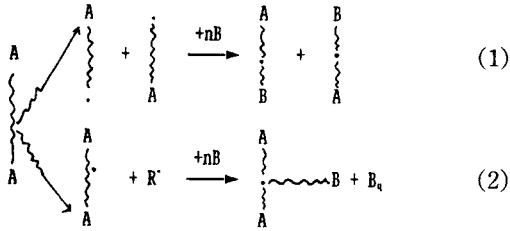
- 1979 한양대학교 공과대학
고분자공학과(B.S.)
- 1981 한양대학교 공업화학과
(M.S.)
- 1985 한양대학교 공업화학과
(Ph.D.)
- 1989~ University of New South
1990 Wales(Post-Doc.)
- 1985~ 한국원자력연구소 방사선
현재 응용연구실

Radiation-Initiated Graft Copolymerization

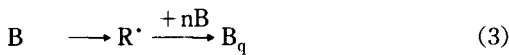
한국원자력연구소 방사선응용연구실(Young Chang Nho, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 7, Daeduk-Danji, Taejon, Korea)

체가 쉽게 생성되기 때문에 반응후 이들을 제거할 필요가 있다. 단량체 B 존재하에서 고분자 A_p를 방사선 조사하면, 결과적으로 그래프트 공중합물 또는 블록 공중합물이 생성된다.⁵⁻⁶

이와 같은 반응을 표시하면 다음과 같다.

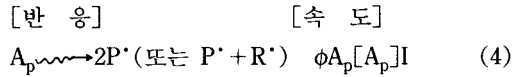


A ~~~~과 A ~~~~A는 A_p로부터 생성된 자유 라디칼이고 R'은 저분자량 라디칼이거나 수소원자이다. A_p가 분해형 고분자이면 반응(1)이 될 가능성이 크며, 이 경우에 생성되는 것은 블록 공중합체이다. 한편 A_p가 방사선 조사시 가교한다면 반응(2)가 될 가능성이 크며, 이 경우는 그래프트 공중합체와 단일중합체가 같은 수로 생성된다. 여기에서 단량체 B는 또한 방사선에 의해 단일중합체 B_q가 생성된다.



어떤 고분자-단량체를 조사할 때 반응(3)을 통해서 형성되는 단일중합체의 양을 줄이기 위해 단량체 B의 농도를 줄이는 것이 유리하다. 고분자 A_p가 과잉의 단량체 B에 용해되는 것보다는 B에 단지 팽윤된다면 상당히 높은 그래프트 수율을 얻을 수 있다. 단량체를 증발시켜 이것으로 고분자를 팽윤시켜도 좋은 결과를 얻을 수 있다.

동시조사법은 고분자 A_p와 단량체 B를 동시에 방사선 조사하기 때문에 2개 혼합물의 방사선화학을 검토해야 한다. 고분자재료와 단량체를 동시조사하여 자유라디칼이 생성되기 때문에 단량체의 radiolysis를 최소화 할 수 있는 실험조건에서 그래프트율은 증가한다. 자유 라디칼을 생성하는 2개의 방사선 반응속도는 다음과 같이 표시할 수 있다.



여기에서 P'는 고분자 자유 라디칼이고, R'은 저분자량 라디칼이거나 원자를 나타낸다. $\phi_{A_p}[A_p]$ 와 $\phi_B[B]$ 는 각 고분자 A_p와 단량체 B에 속하는 자유라디칼 생성률이며, I는 조사선량률을 나타낸다. $\phi_{A_p}[A_p]$ 와 $\phi_B[B]$ 는 litre/roentgen당 자유 라디칼의 몰(moles)로 표시된다. 이들은 해당 G_R값과 직접 연관된다. 식(4)와 (5)에서 아래와 같은 조건일 때 그래프트 반응이 단일 중합 반응보다 우선한다.

$$(1) \phi_{A_p} \gg \phi_B \text{ 이면} \quad (6)$$

$$(2) [A_p] \gg [B] \text{ 이면} \quad (7)$$

결과적으로 고분자 A_p의 자유 라디칼 수율이 단량체 B보다 훨씬 클 때 가장 높은 그래프트 수율이 기대되며, 단량체의 농도가 낮으면 낮을수록 그래프트 수율은 높다. 만약 단량체 B로 고분자 A_p를 약간 팽윤시켜 조사하면 단량체의 자유 라디칼 수율이 고분자의 수율보다 클지라도 상당히 좋은 그래프트율을 얻을 수 있다. 단량체의 자유 라디칼을 scavengers 실험으로 유도할 수 있다. 여러가지 단량체에 대한 전형적인 G_R값을 Table 1에 표시하였다.

한편 고분자의 자유 라디칼 수율에 대해 발표된 자료는 매우 적다. 대부분의 경우 고분자에 대한 라디칼 수율은 비슷한 화학구조를 갖고 있는 저분자 물질로부터 계산된 G_R값을 이용한다거나 어떤 고분자의 가교, 분해 및 가스발생과 같은 방사선화학 공정을 통해서 평가하고 있다. 범용 고분자의 자유 라디칼 수율을 Table 2에 표시하였다. Table 2에 표시되어 있는 데이터는 단순한 어렵치이며, 완벽한 것이라고는 볼 수 없다. 그러나 동시조사법을 이용하여 그래프트할 때 고분자-단량체를 선택하는데 대단히 유용한 참고자료가 될 수 있다.

Table 1. Free Radical of Monomers Derived from Radiation Polymerization and from Scavenger Data

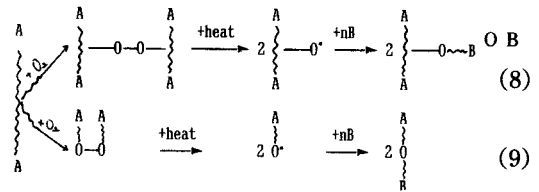
Monomer	Method	G _R
Butadiene	-	Presumably very low
Styrene	Kinetics and DPPH	0.69
Ethylene	Kinetics	≈ 4
Acrylonitrile	Kinetics	5.6
	DPPH	5.0
Methyl methacrylate	Kinetics	11.5
	DPPH	5.5~6
Methyl acrylate	DPPH	6.3
Vinyl acetate	Kinetics	12.0
	DPPH	9.6
Vinyl chloride	-	Presumably close to 10

Table 2. Free Radical Yields of Polymers Estimated from the G_R Values of Model Substances

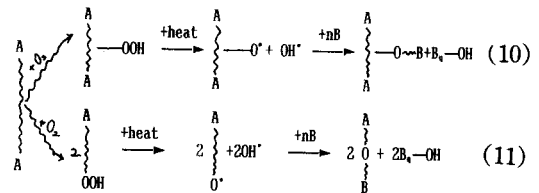
Polymer	Model substance	Expected G _R
Polybutadiene	Low-molecular-weight olefines	2~4
Polyisoprene	Low-molecular-weight olefines	2~4
Polystyrene	Isopropylbenzene, xylene	1.5~3.0
Polyethylene	Low-molecular-weight alkanes	6~8
Polyisobutylene	G(P)(Heptane solution)	6~8
Poly(methyl methacrylate)	Low-molecular-weight esters	6 or 12
Poly(vinyl acetate)	Low-molecular-weight esters	6 or 12
Poly(methyl acrylate)	Low-molecular-weight esters	6 or 12
Silicones	G(-DPPH)=3.6 in liquid siloxans	3.6 or 7.2
Cellulose	Ethers and alcohols	10
Poly(vinyl alcohol)	Ethers and alcohols	10
Poly(vinyl chloride)	Low-molecular-weight alkyl chlorides	10~15
Poly(vinylidene chloride)	Low-molecular-weight alkyl chlorides	10~15
Polyamides		Unknown, presumably high
Fluorinated polymers		Unknown, presumably high

과산화물법

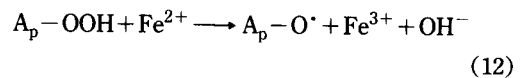
산소존재하에서 고분자 A_p를 방사선 조사하면 과산화 고분자 A_p(O₂)가 생성되며 이것이 단량체와 중합하여 공중합체 A_pB_q가 생성되게 하는 방법이다. 이러한 system에서는 조사한 고분자내에 diperoxide가 생성되느냐 또는 hydroperoxide가 생성되느냐에 따라 2개의 반응으로 나누어 볼 수 있는데 diperoxide 반응은 다음과 같다.⁷⁻⁸



여기에서 고분자 A_p가 가교형이나 또는 분해형 인지에 따라서 각각 그래프트 또는 블록 공중합체가 반응(8)과 (9)를 통해서 형성된다. 한편 A_p의 과산화 반응으로 hydroperoxide가 생성된다면 다음과 같은 반응이 일어날 것이다.

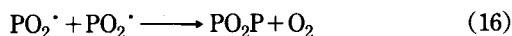
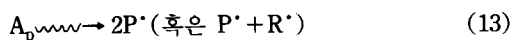


hydroperoxide의 열분해는 동수의 그래프트 공중합체와 단일중합체를 생성시키게 하는데, 단일중합체는 OH radical에 의한 단량체 B의 중합개시로 일어나게 된다. 이러한 현상은 산화-환원반응으로 저온에서 hydroperoxide를 분해시킴으로서 상당히 해소될 수 있다.



과산화물법에서 주요 문제중의 하나는 어떤 고분자가 조사를 받아서 diperoxide나 hydroperoxide가 생성되는지를 찾아내는 것이다. 그러나 이 분야에 대한 실험적 data는 아주 적다. 방사선 과산화 반

응에 대한 대부분의 결과는 cumene, cyclohexene 등과 같은 저분자량 물질에 대한 것인데, 이 경우 hydroperoxide는 연쇄반응에 의해서 일어난다. 과산화물의 형성은 저분자량 alkane의 방사선 분해에서도 보고되어 있으나 고분자에 대한 과산화 반응에 대한 실험결과는 드물다. Polypropylene과 같은 치환성 수소원자를 함유한 고분자의 경우 상온에서 연쇄 과산화 반응을 일으켜 hydroperoxide가 생성되는 것으로 알려져 있다. 대부분 과산화 반응은 peroxidic radicals을 함유한 radical-radical 결합으로 과산화물이 생성되는 아래와 같은 반응에 국한되어 있다.



60°C 이상에서는 선형 alkane의 방사선 과산화 반응은 연쇄반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다. 과산화물 수율은 반드시 조사된 물질의 G_R 값과 조사온도에서의 생성 라디칼의 안정성에 달려 있다. Diperoxide (ROOR)는 hydroperoxide (ROOH)보다 안정하고 diperoxide의 수율은 hydroperoxide가 연쇄반응으로 일어나는 경우를 제외하고는 높을 것으로 생각된다. 고분자의 방사선 과산화 반응에서 중요한 점은 조사중 산소 소비를 보충시키기 위해 산소를 반응매체에 연속적으로 공급해 줘야 하는 것이다. 고분자가 분해형이고 조사선량률이 높지 않은 경우에 좋은 결과를 얻을 수 있다. Polyethylene과 같이 다공성 구조를 가진 고분자는 비교적 두꺼워도 방사선조사에 의해 쉽게 과산화 반응이 일어난다. 산소의 압력을 높은 상태에서 조사하면 고선량률에서도 충분한 산소가 공급된다.

Trapped Radical법

Trapped radical의 존재는 많은 방사선조사 고분자에서 탐지되고 있는데, 이들 고분자내의 radical은 그래프트 중합을 개시하는데 사용될 수 있다.^{9~10}

그래프트 반응을 일으키기 위하여는 단량체를 조사된 고분자에 접촉시키면 단량체가 고분자에 확산되어 trapped radical 위치에 도달하게 된다. 이러한 반응으로 단일중합체가 거의 생성되지 않는 그래프트 공중합체를 얻을 수 있는데, 그 이유는 대단히 낮은 온도에서 반응을 진행시킬 수 있어서 열에 의한 개시반응이나 chain transfer 과정을 줄일 수 있기 때문이다. 더욱이 단일중합반응(homopolymerization)을 일으킬 수 있는 저분자량 라디칼은 상온에서는 trap되어 있지 않을 것으로 고려되기 때문이다.

이 방법에서 그래프트율은 trapped radical 효율에 크게 의존하는데, 고분자가 유리상태(glassy state)에서 조사되거나 고분자가 조사온도에서 결정구조를 갖고 있을 때 특히 효과적이다. 일반적으로 trapped radical의 수명은 저온에서 훨씬 길다. 따라서 저온에서 조사하면 그래프트율을 높일 수 있다. 한편 산소는 trapped radical을 파괴하는 것으로 알려져 있는데, 그 이유는 라디칼 P^{\cdot} 가 과산화 라디칼 PO_2^{\cdot} 로 전환되기 때문으로 해석되며, 이것이 다시 주변 고분자로부터 수소를 떼어내므로서 radical 위치가 이동되어 다른 radical과 만나 소멸될 수 있기 때문이다.

방사선조사를 산소가 존재하지 않는 상태에서 하면 더욱 많은 radical 수율을 얻을 수 있다. trapped radical의 수명은 한정되어 있기 때문에, 조사후 곧바로 그래프트 반응을 시키면, 아주 높은 그래프트 수율을 얻을 수 있다.

이 방법에서 가장 중요한 점은 조사조건의 변화에 따라 고분자에 생성되는 라디칼 수율 및 생성된 라디칼의 그래프트 반응에서의 개시 효율인데, 이들은 방사선조사 또는 그래프트 반응과정의 고분자의 물리적 상태 및 단량체와 trapped radical의 화학적 성질에 크게 의존한다. 방사선조사 고분자의 자유 라디칼 농도는 처음에는 조사선량에 따라 증가하나 어떤 조사선량 이후에는 일정치에 도달하는 것으로 알려져 있다. Isao Ishigaki⁹ 등은 전자선가속기로 질소분위기하에서 폴리에틸렌을 방사선 조사하여 trapped radical을 형성시킨 다음 acrylic acid로 그

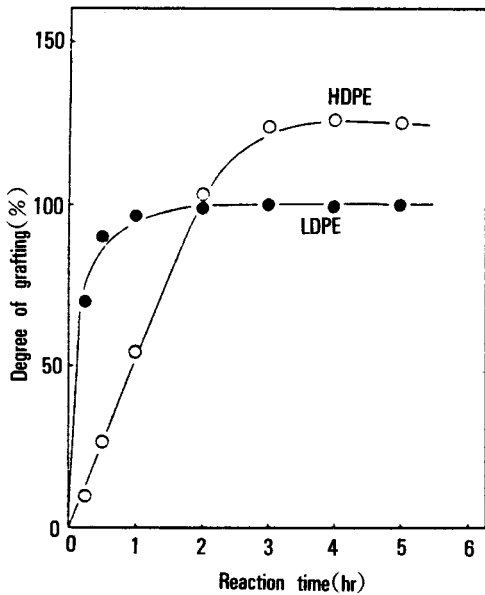


Fig. 1. Preirradiation grafting of acrylic acid onto polyethylene film. Preirradiation dose, 30 Mrad : monomer concn, 50 wt. % : Mohr's salt, 0.25 wt. % : grafting temp., 25°C : film thickness, 25 μ m.

라프트 반응시켰다.

Fig. 1은 low density polyethylene(LDPE)과 high density polyethylene(HDPE) 필름을 방사선 조사한 후 그라프트 반응시간 대 그라프트율을 표시한 것이다. 그라프트율은 반응시간에 따라 증가하나 어떤 값 이상에서는 거의 변화가 없다. 그리고 LDPE는 HDPE보다 그라프트 속도가 빠르고 최종적인 그라프트율은 낮는데, 그 이유는 LDPE의 경우 단량체의 확산속도가 크고 결정도가 낮아서 HDPE에 비해 trapped radical이 낮기 때문이다. 실제로 X-ray 산란으로 측정된 LDPE와 HDPE의 결정도는 각각 57%, 77%로 알려져 있다.

그라프트반응 mechanism은 개시 radical의 형태에 관계없이 결정표면에서 반응이 개시하여 무정형 영역으로 진행되는 것으로 고려되는데, 그 이유는 단량체가 결정영역을 통과할 수 없기 때문으로 여겨진다. 또한 그라프트 속도와 그라프트율은 결정표면에 갇혀있는 radical농도, 결정영역내의 radical 이동속도 및 무정형 영역내의 단량체 확산속도에

Table 3. Effect of Various Acids in Grafting Styrene in Methanol to Polyethylene^a

Styrene (% v/v)	Graft (%)				
	No acid	In HCOOH ^b	In HCl ^b	In H ₂ SO ₄ ^b	In HNO ₃ ^b
20	17	26	31	36	55
30	34	47	65	95	110
40	52	46	53	118	127
50	42	32	36	108	109
60	34	26	28	98	100

^a Total dose of 0.2×10^6 rad at 0.08×10^6 rad/hr.

^b 0.1N acid.

크게 의존하는 것으로 알려져 있다.

첨가제에 의한 그라프트효과

산의 효과

황산과 같은 그라프트 용액에 첨가하여 그라프트 반응시키면 특정 조사선량, 조사선량을 하에서 그라프트율은 상당히 증가한다.^{11~13} Table 3은 산의 첨가효과를 검토하기 위해 스티렌 용액에 여러가지 산을 첨가하여 폴리에틸렌 필름에 대한 스티렌의 그라프트율을 측정된 것이다. 실험결과를 통해서 알 수 있는 바와 같이 황산이나 질산 등을 첨가하면 현저히 그라프트율이 향상됨을 볼 수 있다.

다관능성 단량체에 의한 그라프트율 향상

Divinylbenzene(DVB)이나 Trimethylolpropane triacrylate를 첨가제로 그라프트 용액에 부가한 후 동시조사하여 그라프트시키면 그라프트율이 증가한다.¹⁴ 특히 Trommsdorff peak 부근에서 두드러진 증가를 볼 수 있다. 이들 첨가제는 이중기능, 즉 그라프트 공중합을 향상시킬 뿐 아니라 그라프트쇄를 가교시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 다관능성 단량체의 한 끝이 계속 성장해 가는 분자쇄에 결합이 될 때 성장 분자쇄에 다시 가지(branch)가 생긴다. 다른 편은 불포화 상태로 되어 있는데 이것은 scavenge 반응으로 새로운 분자쇄를 형성할 수 있다. 새로 생성된 가지 분자쇄는 다른 그라프트쇄나 고정된 다관능성 단량체 라디칼과 결합하여

가교하게 된다. 이와 같이 그래프트올은 그래프트
체의 가교에 의해 증가한다.

양이온에 의한 단일중합체의 제어

그래프트 반응시 단일중합체의 생성을 될 수 있는
한 줄일 수 있는 방법을 모색하는 것은 매우 중요한
일이다.¹⁵⁻¹⁶ 그 방법중의 하나가 금속염을 첨가하는
방법이다. Nylon 6 필름에 Co-60을 이용하여 acrylic
acid를 그래프트 반응시키는 경우, Cu^{2+} , Fe^{2+} 및
 Fe^{3+} 첨가효과를 검토한 결과 양이온의 농도가 증
가함에 따라 단일중합체 억제 효과가 크게 나타난다.
단일중합체를 억제시키는 효과의 순서는 $\text{Cu}^{2+} >$
 $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 인 것으로 알려져 있다.¹⁵

방사선 그래프트 이용기술

그래프트 공중합체에 의한 생물활성재료 고정화

효소, 균체, 약제 등의 생물활성체 또는 생물활
성물질을 적당한 담체에 결합 또는 복합하여 고정
화하고 인공적으로 이용하기 쉬운 형상과 성질을
갖도록 하는 기술을 넓게 말하여 고정화 기술이라고
말하며, 최근 공학, 농학, 의학 및 약학 등의 분야
에서 활발하게 연구되고 있다.¹⁷ 담체로서 가장 많이
이용되는 것은 성질변화가 풍부하고 성형, 가공이
용이한 고분자재료이다. 고분자에 의한 고정화법을
대별하면 생물활성체를 고분자와 반응시켜 화학결합
시키는 방법과 고분자와 생물활성체를 혼합하여 복
합체화하는 방법으로 나뉜다. 후자는 전자에 비하여
고정화 할 때 생물활성체의 활성을 유지하기 쉬운
이점이 있다. 고정화는 최초에는 효소와 같은 것을
단순히 물에 불용화하는 것이 목적이었지만 그 후
공정화의 대상인 생물활성체의 종류와 그 이용목적
의 다양화에 따라 얻어진 고정화물의 형상과 구조의
연구가 기능과 관련하여 중요하게 되었다. 복합체
화법은 고정화물의 형상과 구조를 조절하는데 편리
하나 화학결합법과 비교하여 화학적으로 순수하지
않고 담체중 생물활성체의 포착력도 화학결합법 만
큼 강고하지 않다. 1970년에 Dobo¹⁸가 방사선 중합

에 의한 효소의 고정화를 보고한 이래 다양한 방사선
고정화 기술이 발표되었다. 생물활성체가 일반적으
로 열에 불안정하여 고정화를 위한 반응은 저온에서
하는 것이 바람직한데, 방사선에 의한 고정화는 저
온에서도 화학반응을 개시할 수 있는 특징을 갖고
있다.

최근에는 폴리에틸렌글리콜의 단백질과 세포에
대한 친화력이 낮기 때문에 생체재료의 코팅물질로
서 관심의 대상이 되고 있다. 고분자 표면이 우수한
내단백질성을 갖고 있으면, 이들은 의학적 이식,
진단, 센서 및 분리시스템 등에 이용될 수 있다.
고분자의 내오염성(non-fouling characteristics)을
향상시키기 위해 폴리에틸렌글리콜과 같은 물질이
사용된다. 이와 관련하여 단량체로 HEMA와 분자
량이 다른 polyethylene glycolmethacrylate(PE-
GMA) 또는 methoxy PEGMA(MPEGMA)을 silastic
필름에 공그래프트시킨 실험결과가 발표되었
다.¹⁹

분리가능성 고분자재료

방사선 그래프트 중합법을 응용하여 기존의 고분
자 재료에 친수기나 錨形成基를 도입하여 섬유상
또는 막상의 분리가능 재료가 합성되고 있으며, 해
수나 수용액중의 희소금속이온의 선택분리,²⁰⁻²⁵ 유
해금속이온의 제거, 대기중 유해성분의 흡착분리 및
浸透化氣化法에 의한 물·알콜 혼합물로부터 물의
분리 등에 대한 연구도 활발히 추진되고 있다. 수
중에 용존하고 있는 금속이온을 분리, 포집하는데는
대상 금속과 착체형성 등의 반응에 의해서 선택적
으로 상호작용이 가능한 관능기를 이용하는 것이
효과적이다. 이와 같은 관능기를 고분자 기체에 화
학적으로 도입하면 취급이 용이할 뿐 아니라 반복
사용이 가능하다. 방사선 그래프트 중합은 기존의
고분자 기체에 방사선 조사하여 관능기를 갖고 있는
단량체를 화학결합시킬 수 있어서 상기의 목적에
적합한 고분자재료를 합성할 수 있는 유용한 방법
중의 하나이다. 이러한 방법에 의해서 고분자 기체와
단량체를 적당히 선택함으로써 특정 금속이온에 대
한 선택작용을 갖는 관능기를 섬유나 필름 등의 기존

형상의 성형기재에 임의로 도입할 수 있다.

고선택성 분리막

中空絲 등의 기존 정밀여과막의 물리적 분리기능에 화학적 흡착기능을 부여하고 미립자와 이온을 동시에 제거하는 복합기능 濾過膜의 개발연구도 추진되고 있다. 前照射 氣相 및 液相 그래프트 중합법을 이용하여 cellulose triacetate 다공성 정밀여과막에 methylmethacrylate를 중합하고 그래프트 중합속도, 그래프트쇄의 분자량 분포 및 여과성능에 대한 중합방법의 영향이 검토되고 있다.

고성능 유해기체 흡착제

악취성분 뿐만 아니라 일산화탄소, 이산화탄소, 유황산화물, 질소산화물 등의 유해가스는 광화학 스모그 등에 의해 생활환경의 파괴를 가져오게 되어 전 지구적인 문제가 되고 있다. 일상생활에서 자동차의 배기가스나 화장실 악취 및 도시하수도의 악취 등 해결해야 될 문제가 많다.

옛날부터 사용되어 온 탈취제로서는 활성탄이나 제오라이트 등의 무기물이 주류를 이루고 있지만 암모니아, 황화수소, 유황산화물, 질소산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력은 대단히 낮다. 또 종래의 흡착제는 입상형태가 많고, 성형가공성 면에서 한정되어 있다. 따라서 흡착표면적이 큰 필터 등으로 가공이 용이한 섬유상 흡착제의 개발이 기대되고 있다. 방사선그래프트 중합법은 고분자막, 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상시키지 않고 이온이나 쿼기성분의 흡착기능을 도입하는 특징을 갖고 있다.

전지용 격막

알칼리 2차전지에는 니켈-카드뮴, 니켈-아연, 니켈-철, 산화은-아연 2차전지 등이 있는데, 어느것이나 KOH, NaOH 등의 알칼리 수용액이 전해액으로 사용되며 1차전지에서와 같이 2차전지에서도 똑같이 격막이 사용된다. 2차전지용 격막으로 요구되는 기능은 충전과 방전의 반복사용에 견뎌야 하며, 1차전지 격막에 비하여 내열성, 내산화성 및 기계적 강도 등의 내구성이 우수한 막이 요구된다. 격막의 주요 목적은 활성물질이나 오염을 막기 위해 견지의

half cell을 물리적으로 격리시켜 주는데, 전통적으로 알칼리전지의 격막으로 셀룰로오스가 이용되어 왔으나 내구성에 문제가 있어서 그래프트 폴리에틸렌이 개발되어 사용되고 있다.

이렇게 하여 얻은 그래프트 막을 이용하여 각종 알칼리 2차전지를 제조하여 성능시험한 결과를 보면 니켈-아연 2차전지의 충전, 방전시험에서 종래 셀룰로오스막을 사용한 전지의 수명이 130회 였으나 그래프트막을 사용한 전지에서는 400회 이상의 수명을 갖고 있으면서도 반복회수의 증가에 따라서도 전지용량은 거의 저하하지 않는 특징을 가지는 것으로 나타났다.

방사선을 이용한 이온교환막의 합성

이온교환막은 교환기로서 슬픈산기, 카르복실기 등을 가진 양이온교환막과 4급암모늄기 등을 가진 음이온교환막으로 크게 나뉜다. 이들 막은 전위구배 또는 농도구배에 의해서 반대하전을 가진 이온막을 선택적으로 분리 농축시킬 수 있다. 이온교환막의 제법은 여러가지 종류가 있으나 최근에는 환경보전 또는 자원문제 등으로 방사선을 이용하는 방법이 개발되고 있다.^{26~27}

막상으로 성형되어 있는 PE, PP 또는 PTFE 등 고분자의 모체에 전해기를 가진 단량체 또는 전해기를 쉽게 도입시킬 수 있는 단량체를 방사선을 이용하여 그래프트 중합시킴으로써 간단히 하전막을 합성할 수 있다. 이와 같은 합성방법의 이점은 모체로서 이용되고 있는 고분자재료의 기계적 강도를 그대로 이용할 수 있다는 점이다.

식염의 전해

종래 식염전해에 의한 가성소다의 제조는 주로 수은법과 아스베스트 격막법으로 제조되어 있으나 수은의 공해문제로 인하여, 수은법이 대부분 격막법으로 전환되었다. 그러나 격막법의 가성소다는 품질이 나쁘고 가격도 비싸기 때문에 신기술로 등장한 이온교환막법이 주목되고 있다.

식염전해에 사용되는 실용막으로서는 전기저항이 낮으면서 이온의 선택투과성이 크고 고온(80~120℃)에서도 내알칼리성 및 기계적강도, 내구성(2년

이상)이 우수해야 되는 등, 여러가지 조건을 만족시키지 않으면 안된다. 종래 듀폰사에서 개발한 불소계 고분자에 술폰산기를 도입한 퍼플로로술폰산막(상표 Nafion)이 유일한 식염전해용 막이었다. 그러나 술폰산기는 친수성이 극히 높기 때문에 수산이온이 음극실에서 양극실로 역이동하기 쉬우며 전류효율이 낮은 결점이 있었다. 최근에는 교환기로서 카르복실기를 함유한 불소계 고분자로 만들어진 교환막이 개발되었다.

섬유의 개질

면, 양모 등의 천연섬유와 폴리에스테르 등의 합성섬유는 흡습성, 염색성, 강도면에서 서로 대칭적인 성질을 갖고 있다. 예를 들면 폴리에스테르 섬유는 강도가 높지만 흡습성면에서는 천연섬유에 뒤진다. 이러한 측면에서 폴리에스테르섬유와 같은 합성섬유의 흡습성을 향상시키기 위해서 폴리에스테르 섬유에 acrylic acid 또는 polyethyleneglycol diacrylate 등을 그래프트하는 방법이 연구되고 있다.

화재예방의 입장에서 보면 섬유의 난연화는 중요한 문제이다. 이러한 목적으로 섬유에 할로젠이나 인을 함유하는 단량체를 그래프트시킴으로써 섬유의 난연성을 현격히 향상시킬 수 있다.

참 고 문 헌

1. E. H. Immergut and H. Mark, *Macromol. Chem.*, **18/19**, 322 (1956).
2. R. Hart, *Ind. Chim. Belge*, **21**, 1053, 1309 (1956).
3. W. J. Burlant and A. S. Hoffman, "Block and Graft Polymers", Rheinhold Publ. (1958).
4. S. Okamura, K. Hayashi and M. Nishii, *Isotopes and Radiation(Japan)*, **2**, 606 (1959).
5. A. Chapiro, M. Magat and J. Sebban, French Pat. 1, 130, 099 to Center National de la Recherche Scientifique.
6. M. Magat, *J. Chim. Phys.*, **52**, 709 (1955).
7. D. S. Ballantine, A. Glines et al., *J. Polymer Sci.*, **19**, 219 (1956).
8. T. O'Neill, *J. Polymer Sci.:Part A-1*, **10**, 569 (1972).
9. I. Ishigaki et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 1033 (1982).
10. I. Ishigaki et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 899 (1981).
11. J. L. Garnett, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 79 (1979).
12. W. J. Chappas et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 847 (1979).
13. J. L. Garnett and N. T. Yen, *Aust. J. Chem.*, **32**, 585 (1979).
14. J. L. Garnett and J. T. Yen, *J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed.* **12**, 225 (1974).
15. M. B. Huglin and B. L. Johnson, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 1379 (1969).
16. T. O'Neill, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 569 (1972).
17. 千火田一即編 "固定化 酸素" 講談社 (1975).
18. J. Dobo, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **63**, 453 (1970).
19. Y. H. Sun, W. R. Gombotz, and A. S. Hoffman, *J. Bioactive and Biocompat. Pol.*, **1**, 316 (1986).
20. T. Hori et al., *The Chemical Society of Japan*, **12**, 1792 (1986).
21. K. Mori, K. Koshiishi, and K. Masuhara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 553 (1991).
22. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
23. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Technol.*, **20**, 163 (1985).
24. *Ibid.*, **21**, 299 (1986).
25. *Ibid.*, **21**, 563 (1986).
26. G. Ellinghorst et al., *Ibid.*, **18**, 889 (1981).
27. G. Ellinghorst et al., *Ibid.*, **22**, 635 (1983).