

폴리아크릴로니트릴에 관한 研究 (第 3 報)
폴리아크릴로니트릴에 對한 放射線照射에 關하여

國立工業研究所

盧 益 三

(1967. 7. 29 受理)

Studies on Polyacrylonitrile (3)
Irradiation on Polyacrylonitrile

by

ICK SAM NOH

National Industrial Research Institute

(Received July 29, 1967)

Abstract

Radiolysis of polyacrylonitrile(PAN) has been studied. Parameters for crosslinking and scission induced by gamma-ray irradiation were obtained by means of sol-gel partitioning method. G-value of crosslinking in PAN ($\bar{M}_n=6 \times 10^5$) was 0.038 and the gel dose 21.6 Mrad. The effects of irradiation on the thermal degradation rate in PAN was also studied. No appreciable changes in thermal degradation rate observed up to 81.8 Mrad of irradiation dose.

緒 論

重合體에 對한 放射線照射을 最初로 試圖한 것은 1929年 Newton⁽¹⁾이 陰極管에서 發射되는 電子線을 고무에 照射해서 加黃시킨 것이 있고, 그後 여러 사람들에 依해 研究가 行해져 왔으나 重合體에 對해 放射線의 效果를 本格的으로 研究하기 始作한 것은 1952~1953年頃 Charlesby 에 의한 Polyethylene 및 其他 線狀重合體에 對한 系統的인 研究였으며 最近에 이르기까지 이 方面에 對해 많은 關心을 모으게 되었다. 重合體는 放射線에 依해 여러 가지 物理的 性質의 變化를 가져오는 同時에 化學的인 變化도 일으킨다. 그 中에서도 重合體의 Crosslinking 및 Degradation 은 매우 重要하다. 卽 重合體는 放射線照射에 依해 그의 化學的인 構造에 따라 Crosslinking 을 하거나 Degradation 을 하는 部類로 나눌 수 있다^{(2),(3)}. 그러나 Crosslinking 과 Degradation 은 大部分의 경우 同時에 일어나는 것이며⁽⁴⁾, 한

쪽이 優勢하게 많이 일어나는 경우 Crosslinking Type 또는 Degradation Type 등으로 불리운다.

어떠한 重合體가 Crosslinking Type 이나 또는 Degradation Type 이나 하는 것에 對해서 Wall⁽⁵⁾은 重合熱이 큰 重合體일 수록 (例, Polyethylene, Polypropylene) Crosslinking Type에 屬하고 적은 것일 수록 (例, Polymethyl methacrylate, Poly-(α -methyl styrene)) Degradation Type에 屬한다고 했고, 또 重合體의 熱分解樣相과도 關聯을 지켜 熱分解時 單量體收率이 큰 것일 수록 放射線에 依해 Degradation 을 하고 反對의 경우 Crosslinking 을 한다고 하였다.

한편 Polyacrylonitrile(以下 PAN)에 對한 放射線照射 效果에 對해서는 Burlant⁽⁷⁾ 등의 研究가 있으며, 이들에 依하면 PAN을 窒素下에서 照射할 때 Crosslinking 이 일어난다고 하였고 이 때 發生하는 가스는 H_2 , HCN 등이며, 이들 가스發生의 G-value 를 報告하고 있고 Petrov⁽⁸⁾ 등은 發生가스로서 H_2 , Cyanogen,

Ammonia를 報告하고 있다.

本報에서는 PAN에 對한 放射線의 效果를 檢討하고, 지금까지 報告된 바 없는 Crosslinking의 G-value를 測定하였고 아울러 本研究 第2報⁽¹⁾와 關聯해서 γ -線照射 PAN에 對한 熱分解學動도 觀察하였다.

實驗 方法

(1) 試 料

供試料인 PAN은 前報⁽¹⁾의 경우와 同一試料를 使用했으며, 다음 3種이다.

- i) PAN-1 (Radical 重合) $\bar{M}_n = 5.96 \times 10^5$
- ii) PAN-2 (Radical 重合) $\bar{M}_n = 1.08 \times 10^6$
- iii) PAN-3 (Anionic 重合) $\bar{M}_n = 3.6 \times 10^5$

(2) γ -線照射

乾燥試料 約 0.2g을 Pyrex 유리관에 넣고 Vacuum Line에 連結, 室溫에서 2~3 μ Hg의 眞空으로 數時間 維持시킨 後 유리관을 熔封하고 Co^{60} Source (Swimming Pool Type)에 一定時間 照射하였다. Co^{60} Source의 Dose Rate는 本實驗期間中 1.92~1.83 Megaröntgens (Mr)/hr에서 行하였다.

(3) γ -線照射 PAN의 Gel量 測定

一定量의 γ -線照射 PAN을 Dimethyl formamide (DMF)에 넣은 後 가끔 攪拌을 해주면서 室溫에 24時間 放置한 後 다시 100~120°C로 1時間 加熱하고 Glass Filter를 使用해서 濾過, DMF 溶媒로 充分히 洗滌한 後 眞空乾燥하고 秤量하였다.

(4) γ -線照射 PAN의 熱分解

前報⁽¹⁾의 경우와 同一한 裝置 및 同一한 方法으로 하였다.

結果 및 考察

PAN에 放射線을 照射할 때 主鎖의 Scission이 일어나느냐 Crosslinking이 일어나느냐에 對해서는 지금까지 明確히 밝혀진 바 없지만 Burlant⁽²⁾에 依하면 空氣存在下에서는 Main Chain의 Scission이 일어나지만 窒素下에서는 Crosslinking이 일어나는 것으로 報告되어 있다. 또 Wall⁽³⁾의 報告와 같이 그 重合體의 重合熱과 Crosslinking이 關聯된다면 PAN의 重合熱은 17.3 kcal/mole로 報告되어 있으므로 Crosslinking Type에 屬하게 된다.

本 實驗結果(Table 1)에서도 眞空下, γ -線照射에 依해 Crosslinking이 일어나는 觀察할 수 있었다. 重合體에 放射線을 照射할 때 Main Chain의 Scission과 Crosslinking이 同時에 일어나는 경우 그 重合體의 分子量分布가 Random Distribution을 하고 있을 때 나

Table 1.

Sample	Dose (Mr.)	Gel Fraction	$S + \sqrt{S}$
PAN-1	1.9	0	—
	9.5	0	—
	15.2	0	—
	27.6	0.075	1.886
	36.7	0.456	1.281
	88.3	0.843	0.553
	223.0	0.950	0.273
PAN 2	1.9	0	—
	15.35	0	—
	27.6	0.265	1.592
	45.6	0.552	1.117
	63.3	0.857	0.521
296.0	0.953	0.247	
PAN-3	1.92	0	—
	5.76	—*	—
	11.5	0.028	0.963
	15.4	0.831	0.580
	19.7	0.839	0.563
	30.7	0.866	0.500
	42.3	0.876	0.476
	95.7	0.905	0.403
	331.5	0.926	0.316

* Filterable microgel.

습과 같은 關係式이 成立됨을 Charlesby 및 Pinner⁽⁴⁾에 依해 發表되었다.

$$S + \sqrt{S} = \frac{\beta}{\alpha} + \frac{1}{\alpha D^n}$$

여기서 S 는 Sol Fraction, D 는 Irradiation Dose, β 는 Main Chain Scission의 G-value, α 는 Crosslinking

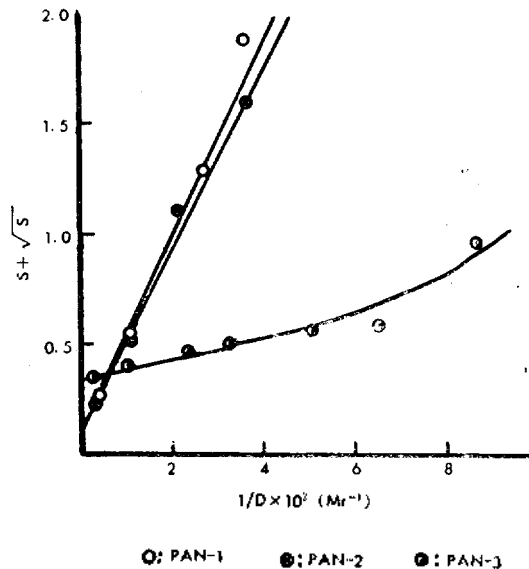


Figure 1. Charlesby-Pinner plot

의 G-value, $P\bar{n}$ 은 數平均重合度を 나타내고 있다. PAN에 對해 Irradiation Dose를 달리 했을 때의 Gel Fraction을 綜合한 것이 Table 1이며, 이 結果를 Charlesby-Pinner의 式에 따라 Plot한 것이 Fig. 1이다. 이 Charlesby-Pinner Plot를 보면, Free Radical Initiator를 使用한 PAN-1과 PAN-2는 $S + \sqrt{S}$ 對 $\frac{1}{D}$ Plot가 直線을 나타내고 있으며, 切片은 Main Chain Scission의 G-value와 Crosslinking의 G-value와의 比로서 0.07을 나타내고 있어 他 Vinyl系重合體⁽⁹⁾에 比해 Scission보다 Crosslinking이 훨씬 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 여기서 PAN-1 및 PAN-2의 Gel Dose는 $S + \sqrt{S} - 2$ 가 되는 點인 各各 21.6 Mrad 및 19.8 Mrad이다(PAN의 경우 1 Mr. = 0.927 Mrad임). 그러나 Anionic Initiator를 使用한 PAN-3은 $S + \sqrt{S}/D$ Plot에서 直線을 나타내지 않을 뿐만 아니라 Gel Dose도 觀察할 수가 없었다. 上記한 Charlesby-Pinner의 式은 Inokuti가 指摘한 바와 같이⁽¹⁰⁾ 重合體의 分子量이 "Most Probable Distribution"을 하고 있는 경우 即 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ 일 때 適用되는 것이고, 分子量分布가 좁은 경우 即 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ 인 경우에는 $S + \sqrt{S}/D$ Plot가 直線이 不 되고 PAN-3과 같이 凹形曲線이 된다고 하였다. PAN-3은 Anionic Initiator를 使用한 것이므로 分子量分布가 比較的 좁은 것 이라는 것을 推測할 수가 있는 것이나 Charlesby-Pinner Plot에서 直線이 아닌 曲線이 된다는 것은 理解가 되는 일이다. PAN-3에 對한 β/α 는 0.34로서 Radical重合으로 만든 PAN의 경우 보다 Scission이 더 크게 일어난다는 것을 알 수가 있다.

PAN의 Gel Dose에 對해 Burlant 등⁽¹¹⁾은 窒素下에서 10×10^6 rep 이상이라고 하였는데 이는 大略 10 Mr.에 該當하는 量이다. 本 實驗結果에서는 眞空下이지만 이들 보다 約 2배나 더 큰 Gel Dose를 얻었다. 그러나 Burlant 등이 使用한 PAN 試料에 對해서는 分子量을 明示하지 않았다. 重合體의 Gel Dose는 分子量의 영향을 받는 경우가 많으므로 이들의 結果를 本 實驗의 結果와 比較할 수는 없는 것이다. PAN-1 및 PAN-2에 對해 Crosslinking의 G-value는 Charlesby-Pinner Plot에서 Slope이 $\frac{1}{\alpha f \bar{n}}$ 이 될 것이므로 쉽게 計算할 수가 있다. PAN에 對해 1 Mr.의 Radiation Dose는 5.8×10^{19} eV/g⁽¹²⁾에 該當한다. PAN-1의 경우 Slope이 45(Mr)이므로

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{45 \times 6 \times 10^3 \times 5.8 \times 10^{19} \times 53}{53 \times 6.02 \times 10^{23}} = 2.6 \times 10^3 (\text{eV/Crosslink})$$

$$\alpha = 3.85 \times 10^{-4} (\text{Crosslink/eV})$$

G-value라는 것은 100eV의 Energy吸收에 對한

Radiation-Chemical Yield를 말하는 것 이므로

$$G(\text{Crosslink}) = 3.85 \times 10^{-2} = 0.0385$$

同様に 해서 PAN-2는 $G(\text{crosslink}) = 0.023$ 이 된다. 이와 같은 數値는 Crosslinking Type의 他重合體보다 比較的 작은 數値로서 Polystyrene의 G-value인 0.03⁽¹³⁾, 0.043⁽¹⁴⁾, 0.049⁽¹⁵⁾ 또는 Polypropylene의 G-value인 0.08⁽¹¹⁾ 등과 같은 자리수이다.

Crosslinking의 G-value에 對해서 重合熱과 어떤 關係를 맺은 報告는 없지만 Crosslinking Type의 重合體中 比較的 G-value가 낮은 PAN, Polystyrene, Polypropylene 등은 그의 重合熱도 比較的 낮아 各各 17.3, 17, 16.5 kcal/mole 이라는 것도 興味 있는 일이다.

한편 Dose Rate 88.3 Mr.까지의 γ -線照射 PAN의 赤外線 Spectrum은 非照射 PAN의 Spectrum과 同一하나 223 Mr.을 照射한 PAN의 Nitrile含量은 非照射 PAN보다 若干 작은 97.5%이다(Nitrile含量測定은 本 硏究 第1報⁽⁶⁾의 方法으로 하였음). PAN의 Gel Dose가 23.3~21.3 Mr.이므로 88.3 Mr. 以下の Dose에서 Crosslinkage는 當然히 일어난 것임에도 不拘하고 赤外線 Spectrum이 同一하다는 것은 PAN의 Crosslinkage가 Nitrile部分에서 일어나는 것이 아니라 Chain Backbone에서 일어난다고 보아야 할 것이며 223 Mr. Irradiated PAN의 Nitrile減量은 Nitrile部分에서 Crosslinkage가 일어났다고 해석하는 것 보다는 Petrov⁽¹⁶⁾의 說과 같이 Cyanogen으로서 脫離된 것으로 볼 수 있다. 왜냐하면 Nitrile部分에서 Crosslinkage가 形成되었다면 $-C=N-$ 의 赤外線吸收領域인 1590 및 1690 cm^{-1} 에 吸收가 나타나야 할 것이나 이와 같은 吸收는 觀察되지 않았다.

Irradiated PAN의 Thermal Degradation 舉動을 檢討해보기 위해서 前報⁽⁷⁾와 같은 方法으로 熱分解를 行하였고, 이 때의 Apparent Rate Constant를 Table 2에 나타냈다.

Table 2

Dose (Mr.)	Degradation Temperature (°C)	App. Rate Constant (min ⁻¹)
9.9	263	1.52×10^{-2}
15.4	"	"
46.1	"	"
88.3	"	"
223	"	4.9×10^{-3}
36.1	255	6.75×10^{-3}
46.1	250	3.04×10^{-3}

이 結果를 보면 88.3 Mr. 照射까지는 Degradation Rate에 多少의 영향을 미치지 않는다. 前述한 바와 같이

Chain Backbone에서 Crosslinkage가 일어남에도不拘하고 Degradation Rate Constant가 同一하다는 것은 PAN의 G-value에서 推測할 수 있는 바와 같이 Crosslinking Density가 極히 적다는 것을 말해 주고 있다.

Crosslinking Density가 클 것이라고 豫想되는 223 Mr. 照射 PAN의 Degradation Rate가 적어진다는 것은 역시 Weight Loss Mechanism이 Chain Backbone의 C-C Bond의 切斷에 依한 것이라는 것을 뒷받침해 주고 있다.

總 括

Radically Initiated Polyacrylonitrile을 眞空下에 γ -線照射를 行하고 이 때의 Gel Dose 및 Crosslinking의 G-value 0.038 ($M_n=6 \times 10^5$)을 얻었다. Anionically Initiated PAN은 Charlesby-Pinner Plot에서 直線이 되지 않으며 Gel Dose도 觀察할 수가 없었다. Crosslinking은 主鎖骨格에서 일어나는 것으로 생각되며 88.3 Mr. 까지 照射한 PAN은 Thermal Degradation Rate에 아무런 영향을 미치지 않으며, 223 Mr. 照射時에는 영향을 미친다.

끝으로 本 研究의 便宜를 提供해주신 美國 NBS의 Dr. Leo A. Wall 및 結果에 對해 같이 討議를 하여주신 原子力廳長 成佐廣博士에게 感謝를 드립니다.

References

- (1) E. B. Newton; USP, 1,906,402 (1929)
- (2) A. Charlesby; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 187 (1952)
- (3) A. Charlesby; *Nature*, **171**, 167 (1953)
- (4) E. J. Lawton, A. M. Bueche, J. S. Balwit; *Nature*, **172**, 76 (1953)
- (5) Chapiro; *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, John Wiley & Sons, USA, 1962
- (6) L. A. Wall; *J. Polymer Sci.*, **17**, 14 (1955)
- (7) W. J. Burlant, C. P. Taylor; *J. Phys. Chem.*, **62**, 247 (1958)
- (8) I. Ya. Petrov, V. L. Karpov; *Trudy I Vsesoyuz. Soveshchaniya po Radiatsionoi Khim*, Academy of Science of the USSR, Moscow, 1958, p. 279
- (9) 盧益三; 大韓化誌, **11**, 70 (1967)
- (10) L. Tong, W. Kenyon; *J. A. C. S.*, **69**, 2245 (1945)
- (11) A. Charlesby, S. H. Pinner; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A249**, 367 (1959)
- (12) M. Inokuti; *J. Chem. Phys.*, **38**, 2999 (1963)
- (13) A. Charlesby; *J. Polymer Sci.*, **11**, 513, 521 (1953)
- (14) A. R. Schultz, R. I. Roth, G. B. Rothmann; *ibid.*, **22**, 495 (1956)
- (15) L. A. Wall, D. W. Brown; *J. Phys. Chem.*, **61**, 129 (1957)
- (16) 盧益三; 大韓化誌, **10**, 25 (1966)