

미리조임법에 의한 폴리에틸렌박막에서의 아크릴산접지공중합

리은철, 이성범

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《첨단과학기술분야에서 세계적경쟁력을 가진 기술들을 개발하기 위한 투쟁을 힘있게 벌려야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

아크릴산을 접지공중합시킨 폴리에틸렌(PE)박막은 알카리축전지의 격막으로 응용되고 있다.

미리조임법 또는 동시조임법으로 PE박막에 아크릴산을 접지공중합시킨 연구결과들[1, 2]이 발표되고있지만 PE박막에서 항산화제와 광택제를 비롯한 첨가제들의 종류와 첨가량이 각이한것으로 하여 방사선접지조건이 차이난다.[3]

우리는 우리 나라에서 생산된 저밀도PE박막에 미리조임법으로 아크릴산을 접지공중합시키기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구 및 시약 기구로는 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 선조임장치(《исследователь》), 진공건조로(《SUSZARKA》), 항온조(《U15》), 전자천평(《FA2004N》), 쏙쓰레추출기(직경 40mm, 높이 80mm), 유리제조임용기(직경 30mm, 높이 150mm), 유리제접지반응기(직경 20mm, 높이 120mm), 석영비커(200mL)를 리용하였다. 시약으로는 분석순의 아크릴산(99.9%)과 모르염, 메틸알콜을 리용하였다. 이밖에 아르곤기체(99.94%)와 우리 나라에서 생산된 저밀도PE박막(두께 45 μm , 용융지수 1.8g/10min)을 리용하였다.

폴리에틸렌박막시편의 전처리 크기가 30mm×50mm 인 PE박막시편을 쏙쓰레추출기에서 메틸알콜로 10h동안 환류세척하고 60℃의 진공건조로에서 7h동안 건조시킨 다음 전자천평으로 질량을 측정하고 진공데시케터에 보관하였다.

미리조임법에 의한 접지공중합 및 접지불결정 전처리한 PE박막시편을 조임용기에 넣고 봉합하거나(공기중미리조임법인 경우) 2.5L/min의 류속으로 아르곤기체를 흘려보내여 조임용기속의 공기를 2min동안 치환시킨 다음 봉합하고(아르곤분위기에서의 미리조임법인 경우) 해당 선량까지 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 선을 쏘이였다. 그리고 50%의 아크릴산과 일정한 농도의 모르염이 포함된 접지용액이 들어있는 접지반응기에 이 시편을 잠그고 2.5L/min의 류속으로 아르곤기체를 흘려보내여 접지반응기속의 공기를 5min동안 치환시킨 다음 봉합하였다.

접지반응기를 일정한 온도가 보장된 항온조속에 잠그고 해당 시간동안 반응시킨 후 시편을 꺼내어 40℃의 탈이온수로 3회 세척하고 25℃의 탈이온수속에 12h동안 놓아둔 다음 60℃의 진공건조로에서 3h동안 건조시키고 전자천평으로 질량을 측정하였다.

접지률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{접지률} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

여기서 m_1 과 m_2 는 각각 PE박막시편의 초기 및 접지후 질량(g)이다.

실험결과 및 해석

포임분위기의 영향 공기 및 아르곤분위기에서 미리조임한 PE박막에서의 아크릴산접지 반응시간에 따르는 접지률의 변화는 그림 1과 같다.

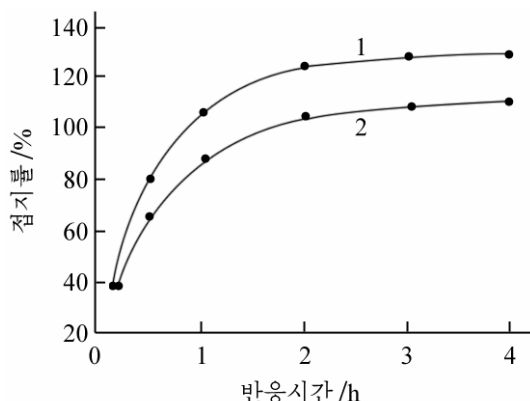


그림 1. 미리조임한 PE박막에서의 아크릴산 접지반응시간에 따르는 접지률의 변화
반응온도 25°C, 선량 70kGy, 모르염농도 2%,
조임분위기: 1-공기, 2-아르곤

증가함에 따라 최종접지률이 낮아진다. 그것은 일부 포획라디칼들이 재결합하거나 부분적으로 존재하는 산소에 포획되는것과 관련된다.

선량의 영향 PE박막에서의 미리조임선량(아르곤분위기)에 따르는 아크릴산접지률의 변화는 그림 3과 같다.

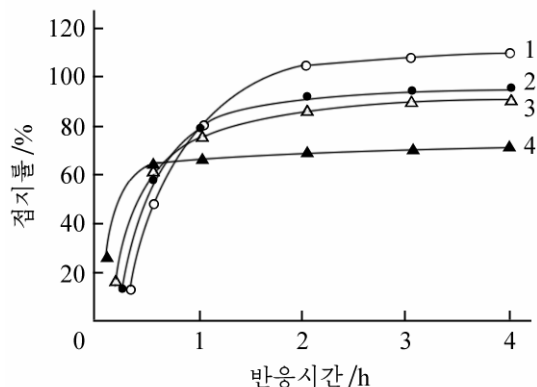


그림 2. 아르곤분위기에서 미리조임한 PE박막에서의 아크릴산접지반응온도 및 시간에 따르는 접지률의 변화
1-4는 반응온도가 각각 25, 30, 35, 40°C인 경우,
기타 조건은 그림 1에서와 같음

그림 1에서 보는바와 같이 PE박막에 대한 아크릴산의 접지률은 초기에 급격히 증가하지만 3h 이후부터는 거의나 일정해진다. 또한 공기분위기에서 미리조임한 PE박막에서는 초기접지속도가 더 빠르고 최종접지률도 더 높다. 그것은 아르곤분위기에서 미리조임한 PE박막의 가교도가 더 큰것으로 하여 박막내부로의 단량체확산속도가 보다 느린것과 관련된다.[1]

반응온도에 따르는 접지률의 변화 아르곤분위기에서 미리조임한 PE박막에서의 아크릴산접지 반응온도 및 시간에 따르는 접지률의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 접지반응온도가

증가함에 따라 최종접지률이 낮아진다. 그것은 일부 포획라디칼들이 재결합하거나 부분적으로 존재하는 산소에 포획되는것과 관련된다.

그림 3에서 보는바와 같이 미리조임선량이

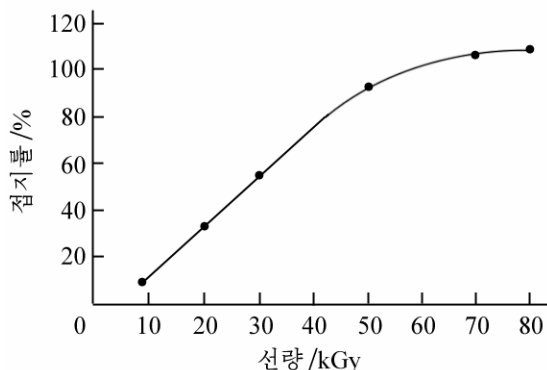


그림 3. PE박막에서의 미리조임선량(아르곤 분위기)에 따르는 아크릴산접지률의 변화
반응시간 2h, 기타 조건은 그림 1에서와 같음

증가함에 따라 접지률은 초기에 거의나 선형적으로 증가하며 50kGy이상에서는 점차적으로 일정해진다.

모르염농도의 영향 미리조임법에 의한 접지반응에서도 일정한 량의 균일중합물이 생성될 수 있다. 그것은 성장라디칼의 사슬이동반응과정에 형성되는 활성위치에서 단량체가 균일중합되기 때문이다.

모르염의 농도에 따르는 아크릴산접지률의 변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 모르염의 농도가 증가함에 따라 접지률은 초기에 거의나 선형적으로 감소하며(그것은 Fe^{2+} 이 성장라디칼들의 일부를 불활성화시키기 때문이다.) 모르염농도가 2%일 때부터 점차적으로 일정해진다.

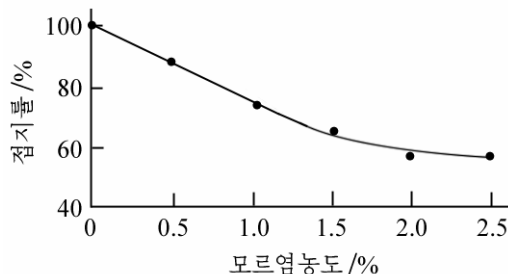


그림 4. 모르염의 농도에 따르는 아크릴산접지률의 변화
반응시간 2h, 선량(아르곤분위기) 30kGy,
기타 조건은 그림 1에서와 같음

맺는 말

반응시간이 3h이상일 때에는 접지률이 일정해지며 공기분위기에서는 아르곤분위기에서보다 접지률이 더 높다. 그리고 접지반응온도가 증가함에 따라 최종접지률이 낮아진다.

미리조임선량이 증가함에 따라 접지률은 초기에 거의나 선형적으로 증가하며 50kGy 이상에서는 점차적으로 일정해진다. 한편 모르염의 농도가 2%이상일 때에는 접지률이 일정해진다.

참고 문헌

- [1] I. Ishicaki et al.; Journal of Applied Polymer Science, 27, 1033, 1982.
- [2] Jiaoba Zu et al.; Radiation Physics and Chemistry, 72, 754, 2005.
- [3] L. Gubler; Advanced Energy Materials, 4, 1300827, 2014.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Polyethylene Film by Preirradiation Method

Ri Un Chol, Ri Song Bom

The degree of graft is constant when the reaction time is more than 3 hours, and it is higher in air than argon atmosphere. The final degree of graft decreases with increasing of the temperature of graft reaction. The degree of graft increases linely with increasing of the preirradiated dose at the beginning, but it comes to constant gradually at more than 50kGy. On the other hand, the degree of graft is constant when the concentration of Mohr's salt is more than 2%.

Key words: polyethylene, acrylic acid, graft copolymerization, preirradiation method