한국원자력학회지
제 2권 제 2호, 1970. 6.

《해 설》

放射線 高分子化學의 어제와 오늘

—— 重合開始種을 中心으로 ——

邊 衡 直
原子力 研究所 化學室

(1970. 4. 13 접수)

§1. 緒 論

放射線高分子化學은 그 이름과 같이 放射線化學과 高分子化學 兩領域에 걸친 하나의 化學分野의 學問이다.

따라서 近來에 急速히 發展되고 있는 放射線化學과 高分子化學과 더부러 過去 約20年間이란 比較的 짧은 期間에 이루워진 이 分野의 發展 特히 研究者들의 業績은 괄목할만 하다. 지금까지 行하여진 이 研究分野를 大略 區分하면 크게 나누어 (1) 放射線 Energy를 利用하여 高分子物質을 合成하는 放射線重合에 關한 研究 (2) 高分子物質에 放射線을 照射할때 일어나는 變化를 取扱하는 所謂 高分子照射에 關한 研究 (3) 上記 高分子照射와 放射線重合을 兼한 反應 即 放射線照射에 依하여 高分子物質分子 一部에 反應點을 生成케하고 單量體를 미리 또는 照射後에 이 高分子物質과 共存케 함으로써 反應點으로부터 重合이 일어나 새로운 가지가 化學的으로 生成토록 하는 所謂 graft 共重合에 關한 研究等으로 볼 수 있다.

賤才한 本人으로서 이 방대한 研究業績을 紹介함은 無理한 일이라고 생각되나 그런대로 이 分野에 關心을 가지신 분들에 多小나마 參考가 되었으면 多幸이라고 생각한다.

今回에는 처음인만큼 우선 放射線高分子化學의 特徵을 簡單히 說明하고 放射線重合의 研究分野中 重合反應機構에 關한 研究를 그 重合開始種을 中心으로 더듬어 보기로 한다.

§2. 放射線高分子化學의 特徵

放射線化學分野中 特히 放射線高分子化學分野의 研究가 活發性을 띄게된 原因은 무엇보다도 高分子 物質의 原料인 單量體나 高分子物質이 一般物質에 比하여 放射線에 對하여 큰 變化를 일으키는 點이라고 하겠다. 放射線重合에 있어서는 高 Energy에 依하여 우선 Free radical (R)이 生기거나 또는 이것으로 因한 Ion (I)이 生成된다. 이것이 重合의 開始反應을 이르켜 順次的으로 單量體를 付加시켜 高分子鎖를 만들게 된다. 普通 重合反應에서는 1,000個以上의 多數의 單量體가 1個의 Radical 末端 또는 Ion 末端에 付加하여 成長하고 이것이 適當한 停止反應에 依하여 安全한 高分子가 된다. 따라서 1回의 開始反應이 일어나면 成長段階의數와 同數의 單量體의 分子가 付加되여 多量의 高分生成物을 얻게되는 것이다. 假令 100ev의 吸收 Energy當 G(R)個의 Radical 또는 G(I)個의 Ion이 生成되고 成長反應의 連鎖의 길이 (成長 段階의 數 또는 重合度)를 ν라고 하면은 νG(R) 또는 νG(I) 個의 單量體가 重合케 된다. 여기서 νG(R) 또는 νG(I) (即 消失된 單量體의 값)을 實驗으로 測定한後 G(R) 또는 G(I)값을 다른 手段으로 推定하면은 ν값을 알아낼 수가 있으며 다른 手段(平均重合度測定等)으로 ν의 값을 推定할 수 있을 때는 G(R) 또는 G(I)를 알 수가 있다. 아무튼 實測할 수 있는 νG(R) 또는 νG(I) 값이 큼으로 다시 말해서 變化된 單量體의 量이 큼으로 精密한 이들의 放射化學的인 研究가 可能케 되는 特徵을 가지게 된다. 高分子의 照射研究에 있어서도 高分子 1個當한 部位의 分枝 또는 架橋가 生成되여도 高分子의 性質에는 큰 變化가 生김으로 研究가 容易하다. 萬一 ν個의 單量體數로 되여 있는 高分子에서 1個의 反應點에서의 放射線에 依한 變化가 化學的 또는 物理的 性質의 變化를 가져온다면 그 反應量으로서는 單量體의 單位量(1/ν)으로서 充分함을 알수 있다. 即 重合度(ν)가1,000以上인 普通의 高分子에 있어서는 그

를 構成한 單量體 크기의 一般低分子物質에 比하여 放射線 照射에 依한 變化가 1,000倍以上의 銳敏性을 가진다는 結論이 된다.

§3. 放射線重合

Vinyl系重合 反應에 放射線을 觸媒代身으로 利用한 것은 近來의 새로운 일이 아니며 이미 1938년頃 Hopwood와 Phillip[1,2]는 液體 Methyl methacrylate, Styrene, Vinyl acetate의 單量體를 γ-ray과 熱中性子로 照射할때에 重合에 依한 容積收縮이 吸收한 放射線의 Energy量에 比例한다는 報告를 하였고 그 直後 Joliot[3]의 Methyl methacrylate의 Cyclotron으로부터의 熱中性子에 依한 重合 報告等이 있기는 하나 本格的이고 系統的인 放射線重合에 關한 硏究가 始作된것은 코발트—60等 强力한 線源을 쉽게 入手可能하게 된 第2次大戰以後 1947년頃부터이다. 即 當時의 硏究로서 Dainton[4]의 X線 및 γ線에 依한 Acrylonitrile, Methacrylonitrile 等 水溶液의 重合에 關한 것으로 始作되여 Magat 및 그의 共同硏究者들의[5~7] 各種 Vinyl系 單量體에 對한 γ-線 原子爐로부터 얻어지는 混合放射線 等에 依한 重合反應等을 들 수 있다.

이들 硏究에 依하여 放射線重合反應에 있어서의 一部의 動力學的 問題 및 反應機構等이 究明되기는 하였으나 Schmitz, 및 Lawton,[8]의 더욱 强力한 加速電子線에 依한 硏究, Brasth,와 Huber[9] 및 Majury[10] 等의 高 Energy의 팔스 電子照射에 依한 硏究, Seitzer와 Tobolsky[11]等의 Sr^{90}-Y^{90}으로부터의 β-線에 依한 Styrene 및 Methyl methacrylate의 各種溶液에 있어서의 重合硏究 Mund[12~15]및 그의 共同 硏究者들에 依한 鹽化 Vinyl 및 Isobutylene의 氣體相에서의 重合硏究等이 계속되였다. 特히 이 分野硏究에 있어서 言及하지 않을 수 없는것은 美國의 Brookhaven國立硏究所 [16~19] 및 Brooklyn의 Polytechnic 硏究所[20~22]의 業績이라 하겠다. 이들 硏究 機關에 依하여 γ-ray에 依한 여러가지 單量體의 重合反應이 더욱 詳細히 밝혀졌을뿐 아니라 當時 Schulz 및 Henglein[23~24]等에 依한 別途의 硏究도 있기는 하나 放射線重合의 特異한 重合反應의 하나인 固相重合 反應硏究가 이들을 主心으로 遂行되었다. 이 分野에 硏究는 1955년頃 까지 主로 美英佛等의 自由陣營國家들의 先手로 遂行되기는 하였으나 곧 蘇聯[25,26] Czechoslovakia,[27] 等의 共產國家는 勿論 日本[28,29]을 비롯한 其他의 나라에서도 손을 대기 始作하였다. 이리하여 이들 硏究에서 밝혀진 것은 Ion化放射線을 使用하여 重合反應을 이르키고 있음에도 不拘하고 그 反應 機構는 光重合의 경우처럼 Free radical에 依한 反應이라는 事實이였다.

그러나 그後 放射線重合이 Free radical反應에 依하여서만 進行되는 것이[30~33] 아니라 경우에 따라서는 Ion反應의 機構로도 進行된다는 것이 밝혀짐으로써[30~33] 結局 放射線重合에는 Free radical反應 및 Ion反應이 存在함을 認識하게 되였다.

그러나 現在까지 알려진 바로서는 一般的 觸媒에 依한 重合反應에 있어서도 그 反應機構를 크게 나누면 역시 Free radical 反應機構와 Ion 反應機構로 나누어진다. 따라서 放射線重合反應機構의 一般觸媒重合反應機構와의 差異點은 放射線照射에 依하여 生成된 Radical 또는 Ion等의 開始種에 依하여 重合이 始作된다는 것 뿐으로 이 開始種이 生긴後의 重合開始, 成長, 連鎖移動, 停止等의 諸反應過程은 大略 一般重合에 있어서의 그것과 같다.

即 放射線重合의 特異性은 開始劑가 生成될때까지의 過程에 있다. 現在까지 開始種의 生成過程으로서 生覺되는 素反應으로서는 다음 諸反應을 들수 있다.

$$M \longrightarrow M^{\dagger} + e \quad (1)$$

$$M^{\dagger} + e \longrightarrow M^{*} \quad (2)$$

$$M^{\dagger} \longrightarrow M^{+} + M^{M\cdot} \quad (3)$$

$$e + N \longrightarrow N^{\dagger} \quad (4)$$

$$N^{\dagger} + N \longrightarrow N^{-} + N\cdot \quad (5)$$

$$M^{\dagger}(\text{또는}M^{+}) + N^{\dagger}(\text{또는}N^{-}) \longrightarrow M^{*} + N^{*} \quad (6)$$

$$M^{*} \longrightarrow M\cdot \quad (7)$$

$$N^{*} \longrightarrow N\cdot \quad (8)$$

여기서

M,N=單量體 또는 다른中性分子

$^{+},^{\dagger}$=Cation radical 및 Anion radical

$^{+},^{-}$=Cation 및 Anion

*=勵起分子

上記式 (2)～(8) 中에서 어느 反應이 더 잘 進行되는가는 系의 狀態, M,N의 親電子性, 加熱, 光照射等의 條件에 依하여 定하여진다.

§4. Free radical 重合

前述한 바와 같이 室溫等 普通의 條件下에서의 放射線重合은 一般的으로 Free radical에 依한 反應 即 Radical 重合機構로 알려져 있다. 原因으로서는 前記한 式에서 보는바와 같이 放射線照射에 依하여 一段 Ion化가 일어나고 다음 勵起分子가 生기고 이것

이 分解하여 Free radical이 생김으로 結局 Ion과 Radical이 모두 生成케 되나 普通條件下에서는 그中 Radical만이 生長反應이 可能할만큼 充分히 긴 壽命을 가지기 때문이라고 보고 있다. 實際로 Samuel 및 Magee 等[34]의 計算에 依하면 一次 生成된 Ion이 再結合하여 없어질때 까지의 期間 即 生成된 Ion의 壽命은 普通條件下에서는 10^{-13} 秒以下의 짧은 時間이다. 따라서 一般的으로 放射線重合이라면 우선 Radical重合機構가 聯想될만큼 放射線 Radical重合에 關한 報文이 많을뿐더러 가장 잘 究明되었다. 故로 여기에 關한 더욱 詳細한 것은 다른 敎本 또는 總括誌等으로 미루고 여기서는 지금까지 普通條件下에서의 放射線重合反應이 Radical重合反應機構인 證據 및 그의 使用된 確認法을 列擧하는데 그치기로 한다.

(1) Radical 重合禁止劑의 作用

Radical 重合의 禁止劑로 알려져 있는 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl이나 Benzoquinone[8,35] 等을 添加하면 室溫에서의 重合等 普通條件下에서의 放射線重合은 일어나지 않는다. 一般 Radical 重合에 있어서와 마찬가지로 酸素[8,36]도 放射線重合에 있어서 禁止劑의 役割을하여 空氣를 除去하지 않은 狀態에서의 Styrene, Vinyl chloride 等 各種 放射線重合에서는 相當히 긴 誘導期間을 必要로하고 있다.

(2) 電子 Spin 共鳴 吸收法(ESR)

ESR法에 依하면 重合系에 存在하는 Free radical을 實際 確認할수 있으며 그 濃度를 求하고 重合速度와의 關係를 檢討하여 純粹한 Free radical反應機構인지 또는 他種反應機構인지를 알수 있다[37~39].

(3) 共重合物의 檢討

觸媒를 使用하여 Radical, Cation 또는 Anion의 依한 共重合을 實施할 때 얻어지는 生成物은 같은 mole比率의 單量體 混合物을 使하였을 때 各己 그 重合機構에 따라 틀린 組成의 共重合物이 된다. 例로서 Walling,[40] Landler[41]等의 實驗을 들면 다음과 같다. 同 mole比의 Styrene과 Methyl methacrylate의 混合物을 共重合시킬때 Free radical開始劑를 使用하여 反應시키면 生成된 共重物의 構成比率이 Styrene 50%, Methyl methacrylate 50%이나 Anion開始劑를 使用한時는 Styrene에 比해 Methyle methacrylate의 重合速度가 極히 커서 結局 生成物은 거의 純粹한 Poly (methyl methacrylate)가된다. 또한 Cation開始劑를 使用할 時는 反對로 生成物은 거의 Polystyrene이 된다. 따라서 Barb,[42] Ballantine[17]等은 이 두 單量體의 同 mole比混合物의 普通條件下에서의 放射線重合에 依한 共重合物의 組成比率이 大略 50%對 50%로서 Radical 開始劑에 依한 觸媒重合生成物과 同一함으로 이 反應 역시 Radical反應임을 確認하였다. 뿐만 아니라 이 結果는 이 두 單量體混合物의 −78°C에서의 低溫放射線重合時[33]에도 또한 기타의 여러가지 單量體 두混合物의 放射線重合에 있어서도 同一하여 大槪의 放射線重合이 Radical反應機構임이 알려졌다.

(4) 反應溫度函數의 利用

Free radical重合에 있어서 그 開始反應段階는 溫度와 無關하므로 따라서 그 絶對活性値가 相當히 클것이며 反對로 Ion重合反應에 있어서는 絶對活性 Energy値가 극히 적거나 負의 값일 것으로 豫想된다. Ballantine[17]의 γ-線에 依한 各溫度下에서의 Styrene 및 Methyl methacrylate 放射線重合硏究에 依하면 總活性 Energy値는 各各 7.15Kcal/mole 및 4.9 Kcal/mole이었으며 Schmitz와 Lawton[8]의 電子線에 依한 Methylacrylate의 重合時의 값, Okamura[29]의 γ-線에 依한 Vinylacetate 또는 Methyl methacrylate 重合時의 값等도 역시 Positive活性 Energy의 값을 나타냄으로서 Free radical反應임이 確認되었다.

(5) 動力學的 檢討

重合速度의 線量依存性 또는 重合度의 線量率依存性等을 利用하여 Free radical임을 檢討할 수도 있다[43]. 即 여러單量體에 있어서의 放射線重合速度가 放射線照射率의 自乘根에 比例하는 點이라든가 平均分子量이 線量率의 自乘根의 逆數에 比例한다는 點等을 들수 있다.

§5. 放射線 Ion重合

普通條件下에서는 放射線에 依한 重合이 壽命이 긴 Free radical에 依하여서만 反應이 進行됨은 前述한 바와 같다. 그러나 1957年頃에 Isoprene의 低溫重合實驗을 起點으로 特殊한 條件 即 反應 生成된 Ion의 壽命을 重合反應에 關與할 수 있을 만큼 充分히 느려주는 條件下에서는 Ion反應에 依하여도 重合이 進行될 수 있음이 알려졌다. 여기의 그 重合機構와 함께 實驗例를 記述하면 다음과 같다.

(1) Cation 重合

低溫放射線重合에서 Ion 重合이 可能한 것을 처음 比較的 定量的으로 究明한 것은 Isoprene에 關한 放射線重合硏究에서였다. Rogers[44]는 -25°C의 液體 Isoprene에 高 Energy 電子線을 照射하여 低分子의 Polyisoprene만을 얻었으나 Davision[30]等은 -78°C에서 Co^{60}의 γ-線 및 2MeV의 電子線照射로 高分子量의 Iosoprene을 得하였다.

Isoprene은 Radical 觸媒나 紫外線照射로는 高重合反應은 하지않았으며 主로 Cation 觸媒에 依하여서만 高分子量의 高分子가 生成되였으므로 이境遇의 放射線重合도 Cation 重合機構로서 進行하지 않았나 豫想되었다. 實地 Isoprene의 -78°C에서의 放射線重合을 詳細히 檢討한 結果 여지까지의 放射線 radical 重合의 結果와 相異한 몇가지의 事實이 發見되었으며 이것이 Ion 重合機構와 比較 硏究檢討되었다. 例를 들어 7.3~15.5 rads/sec의 線量率에 相當하는 Co^{60} γ線에 依한 重合率과 約 10^6rads/sec에 相當하는 2MeV의 電子線에 依한 重合率은 全線量이 같은 照射量인 點에서 比較하면은 같은 値가 아니었다. 即 重合速度의 線量率에 依存性이 없었다. 뿐만 아니라 生成된 Polyisoprene의 平均分子量도 線量依存性이 없었다. 이들 現像들은 이것으로만 곧 Ion 重合機構로 重合이 進行되었다는 斷定지을수는 없으나 Radical 重合機構로서는 說明할수 없는 現像들이다. 또한 重合活性化 Energy를 算出하여본 結果에 있어서도 이 低溫放射線重合에 있어서는 普通條件의 重合性化 Energy와 달리 負의 값을 나타냈다.

Isoprene의 低溫放射線重合에 이어 Buthadiene[45]等의 低溫重合에 있어서도 放射線에 依한 Cation 重合이 일어나고 있음이 認定되었다. 高 Energy 放射線의 初期過程으로서 生成된 Cation이 作用하는 것으로 想像된다. 最近의 물 또는 炭化水素의 放射線反應에 對한 詳細한 硏究로 水和電子 또는 溶媒和電子가 重要視 되었으며 適當한 溶媒를 使用하면은 電子捕捉力이 强力한 溶劑和 現像을 나타나게 할 수있다. 이러한 溶劑로서 鹽素化炭化水素가 많이 使用되었는데 例로서 Styrene의 -78°C에서의 Cation 重合에 있어서 鹽化 Methylene[32], 鹽化 Ethyl,[46] 1.1- 또는 1.2-Dichloroethane[47]等의 溶液重合을 들수있다. 이들 溶劑는 모두 親電子性 溶劑로서 電子捕捉의 能力이 커서 Cation의 壽命을 重合開始에 參與할 수 있게 充分히 延長하여 주는 것으로 알려져 있다. 勿論 이들 溶劑가 放射線에 依하여 쉽게 分解되여 HCl 等의 强酸을 生成하고 이 放射線分解에 依하여 生成된 酸에 依한 間接的인 Cation 重合이 일어날 可能性이 없는것은 아니나 上野[48]等이 實驗에 依하여 生成된 HCl 量과 放射線重合速度와의 一定한 對應關係가 없음을 發見함은로서 이러한 疑問은 解消되었다.

放射線反應에서 生成되는 電子捕捉은 酸化亞鉛과 같은 固形添加物로서도 일으킬수가 있다. 即 Isobuthylene의 低溫放射線重合은 前述한바와같이 Cation 機構로 進行하지만 여기에 乾燥粉末亞鉛華를 10~40% 添加하여 -78°C에서 γ線重合을 行하면은 速度가 4~10倍 G(I) 값이 7~14倍 增加됨이 나타났다. 그러나 여기서 보여주는 G(I) 값의 增加原因이 ZnO의 脫水劑로서의 作用인지 또는 脫水劑以外의 即 ZnO 表面의 電子捕捉作用인지 疑問視되어 왔으나[49~51] 結局 最近의 Taylar[52]等의 精密한 實驗에 依하여 脫水作用만의 原因으로 落着되었다.

放射線에 依하여서만 可能한 固相重合에 있어서도 때로는 Cation 重合이 容易하게 일어남이 알려져 있다[53,54]. Cation 反應禁止劑로서 물이 큰 役割을 함이 最近 Ueno[55]等에 依하여 알려졌는데 低溫重合에서나 固相重合에 있어서도 모두 물을 反應系外로 물아내거나 물아내지는 못하드래도 反應에 參與하기 어려운 狀態로 만드므로서 Ion 反應이 쉽게 일어 나는 것이 아닌가 推測된다. 또한 이러한 銳敏한 물에 依한 反應禁止作用으로 放射線 Cation 重合의 生成速度定數를 推定하면은 $kp \fallingdotseq 10^{6\sim9} mole^{-1}, sec^{-1}$로되어 觸媒 Cation 重合의 $kp \fallingdotseq 10^{0\sim3}$과 比較할 때 훨씬 큰 값을 나타낸다. 이것은 Smid[56]等의 Anion 觸媒重合時 또는 Higashimura 等의 Cation 觸媒重合時 Pair ion으로부터 Free ion으로 解離되어 감에따라 kp 값이 顯著히 增大하는 例들로보아 이러한 放射線 Cation 重合에서는 Free ion에 가까운 狀態로 重合이 進行된다고 推定할 수 있다.

다시말해서 Free ion에 依한 重合의 開始 및 生長反應임으로 물에 對하여 이토록 銳敏하다고도 말할 수 있다[58].

Ion 重合은 Ion 自體가 荷電物임으로 電場의 影響을 받을 것으로 豫想할수 있으며 實際로 鹽化 Ethylene 溶劑中에서의 沃度에 依한 p-Methoxystyrene의 Cation 重合이 1.5KV/cm의 電場에서 重合速度가 約 40% 增大하였으며 重合度에 있어서는 約 90% 增加됨이 알려졌다. 또한 Styrene의 鹽化 Methylene 溶劑中에서 行한 -78°C 低溫放射線 Cation 重合에서는 1.0KV/cm의 電場을 걸어줌으로서 重合速度가 29% 나 增大하였으나 重合度에 있어서는 別로 큰 變化는

없었다. 이 경우는 電場의 負荷로 因하여 다만 Ion의 再結合이 防止됨으로서 G(i)값만이 增加되었다고 생각된다[59].

(2) Anion 重合

以上에서 論한바와 같이 放射線에 依한 Ion 重合의 可能性은 低溫, 固相, 또는 適當한 溶液系의 重合에서 많이 報告되었으나 大部分 Cation 重合으로서 Anion 重合의 例는 比較的 적다.

Acrylonctrile의 低溫放射線重合速度는 室溫 또는 이 以上의 溫度에서의 放射線重合速度보다 빠른것으로 알려져 있다. 低溫인 -100°C 以下 -160°C 程度까지 사이에서는 低溫인 便이 重合速度가 크므로서 活性化 Eneregy는 負값이 된다. 禁止劑에 對한 反應 및 動力學的 解析으로 이 重合反應은 Ion 機構이며 아마 Anion 重合機構로 進行되지 않나 보고 있다[60]. Amine, Amide 또는 nitrile 等의 鹽基性 溶劑를 使用하는 低溫放射線溶液重合에 있어서 Methylmethacrylate도 Anion 重合한다는 報告가 있다[61,62].

그러나 어떠한 報告에 있어서도 아직 Anion 重合이라는 直接的이고 確實한 證明은 提示못하고 있다. 其他의 報告로서는 山極等[63]의 γ-Al_2O를 添加하면 放射線 Anion 重合의 速度가 빨라진다는 報告 Abkin等[64]의 Acryronitrile와 Methylmethacrylate의 放射線共重合에 있어서의 低溫 또는 MgO 添加時의 Anion 重合 反應 報告等을 들수 있다. 前述한 바와 같이 現在까지 Anion 重合이란 直接的인 確認法은 없음으로 論할 수는 없으나 大略 Anion 重合으로 推測할 수 있었던 實驗例를 들면 다음과 같다.

(i) 放射線 Anion 重合與否의 檢討에 있어서도 Cation 重合檢討時의 Isobutylene을 使用한 것과 마찬가지로 一般重合에서 Anion 重合이 일어나기 쉽고 Radical 重合이나 Cation 重合은 잘 일어나지 않는 單量體를 使用한 方法이다.

이러한 單量體로서 nitroethylene의 Tetrahydrofran 中에서의 放射線 溶液重合 實驗이 있다[65]. 重合速度의 線量率依存性 및 單量體 濃度依存性, 平均重合度의 檢討, 또한 Radical 重合禁止劑인 DPPH에 依하여 重合速度는 若干 低下될 뿐이며 少量의 HCl 添加로 重合이 禁止되는 事實들로 보아 이 重合이 Anion 重合일 것으로 推定되고 있다.

(ii) 電場을 作用시키는 方法으로서 前述한 바와 같이 放射線 Cation 重合으로 생각되는 系에서는 電場에 依하여 重合速度가 加速되나 放射線 Anion 重合으로 생각되는 系에서는 減速된다. 그러나 그 理由는 아직 不明하다.

(3) Ionradical 重合

放射線重合反應에 있어서 때로는 Ion 重合機構나 Radical 重合機構中 한가지 만으로는 說明되지 않을 때가 있다. 即 거의 모든 低溫溶液放射線重合의 경우 溫度를 올리거나 溶媒의 種類를 變化시키면 Ion性이 減少하는 同時에 Radical性이 增加하여 그 中間條件에서는 이들이 共存함이 알려져 있다. 例로서는 山岡等[66]의 Styrene과 p-Chlorostyrene의 共重合實驗等을 들 수 있다. 即 鹽化 Methylene을 溶媒로 하여 Styrene과 p-Chlorostyrene의 放射線共重合을 시킬 때 -78°C에서는 Cation 共重合에 依한 組成物이 되었고 +30°C에서는 Radical 共重合에 依한 組成物이 되었지만 中間條件인 -40°C에서는 兩機構의 中間値 組成物이 되었다. 더욱이 -40°C에서 Cation 重合의 禁止劑인 Diethylamine를 添加할 時에는 Radical 反應組成物이 되었고 Radical 重合의 禁止劑인 DPPH를 添加할 時는 Cation 反應組成物이 되었다. 이 結果는 -40°C에서 Radical 重合과 Ion 重合이 共存하고 있는 것을 立證하는 것이다.

參 考 文 獻

1) Hopwood, F.L., and J. T. Phillips, Proc. Phys. Soc. (London), *50*, 438 (1938); Nature, *143*, 640 (1939)
2) Hopwood, F.L., Brit. J. Radiol., *13*, 221 (1940)
3) Joliot, F., Fr. Pat. 996, 760 (1940)
4) Dainton, F.S., Nature, *160*, 268 (1947)
5) Chapiro, A,C. Cousin and M. Magat, Rec. trav. chem., *68*, 1, 037 (1949)
6) Landler, Y. and M. Magat, Compt. rend., *226*, 1, 720 (1948)
7) Prevot-Bernas, A., A. Chapiro, etal., Dicussions. Faraday Soc., *12*, 98 (1952)
8) Schmitz, J.V. and E.J. Lawton, Science, *113*, 718 (1951)
9) Brasch, A and W. Huber, Science, 105, 116 (1947)
10) Majury, T.G., J. Polymer Sci., *15*, 297 (1955)
11) Seitzer, W.H. and A.V. Tobolsky, J. Am. Chem Soc, *77*, 2687 (1955)
12) Mund, W., J.A. Herman etal., Bull. Acad. Roy. Belg. *35*, 656 (1949)
13) Mund W., M. Van Meerssche etal., Bull. Soc Chim. Belges, *62*, 109 (1953)

14) Mund, W. and P. Huyskens, Bull. Aead. Roy. Belg. *36*, 610 (1950)
15) Mund, W., C. Guider etal, Bull. Acad. Roy. Belg. *41*, 805 (1955)
16) Manowitz, B., R.V. Horrigan etal. B.N.L. 141 (T-27) (1951)
17) Ballantine, D.S., P. Colombo etal. B.N.L. 229 (T-35) (1953)
18) Ballantine, D.S., B.N.L. 294 (T-50) (1954)
19) Ballantine, D.S., and B. Manowitz, B.N.L. 317 (T-53) (1954)
20) Mesrobian, R.B., P. Ander etal., J. Chem. Phys. *22*, 565 (1954)
21) Ristaino, A.J., R.B. Mesrobian etal. J.Am. Chem. Soc., *78*, 2939 (1956)
22) Ballantine, D.S., A. Glines et al., J. Polymer Sci., *19*, 219 (1956)
23) Henglein, A. and R. Schulz, Z. Naturforsch., *913*, 617 (1954)
24) Schulz, R., A. Henglein, H.E. et al., Angew. Chem., *67*, 232 (1955)
25) Medvedev, S.S., J. Chim. Phys., *52*, 677(1955)
26) Krongauz, V.A. and Kh. S. Bagdasaryan, Zhur. Fiz. Khim., *32*, 1864 (1958)
27) Lazar, M.,R. Rado et al. Chemicke Zvesti., *9*, 584 (1956)
28) Okamura S., T. Yamashita et al. Bull. Chem. Soc. Japan. *29*, 647 (1956)
29) Okamura, S., Y. Oishi et al. Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., *14*, 103 (1957)
30) Davison, W. H.T., S.H. Pinner et al Chem. and Ind. (London), 1274 (1957)
31) Grosmangin, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun, *22*, 141 (1957)
32) Okamura S., T. Higasimura et al. Isotope and Radiations (Japan), *1*, 216 (1958)
33) Chapiro, A. and V. Stannett, J. Chim. Phys, *56*, 830 (1959)
34) Samuel, A.H. and J.L. Magee, J. Chem. Phys. *21*, 1080 (1953)
35) Chapiro, A., J. Chim. Phys. *47*, 747 (1950)
36) Landler, Y. Thesis, University of Paris, (1952)
37) Rexroad, H.N. and W. Gordy; J. Chem. Phys., *30*, 399 (1959)
38) Fessenden, R.W. et al., J. Chem. Phys., *39*, 2 147 (1963)
39) Fessenden, R.W. et al., J. Phys. Chem., *68*, 1 508 (1964)
40) Walling, C., et al., J. Am. Chem. Soc., *72*, 48 (1950)
41) Landler, Y., Compt. rend., *230*, 539 (1950)
42) Barb, W.G., Discussion Faraday Soc. *12*, 127 (1952)
43) Chapiro, A, Radiation Chemistry of Polymeric System, Interscience Publishers,(London),1962
44) Rogers, R.L., Nucleonics, *15*, 180 (1957)
45) Anderson, W.S., J. Phs. Chem., *63*, 765 (1959)
46) Sheihker, A.P. et al., Doklady Akad. Nauk, USSR. *124*, 632 (1959)
47) Chapiro, A. et al., J. Chim. Phys., *56*, 830 (1959)
48) Ueno, K. et al; 高分子討論會名古屋(1963)
49) Worrall, R. et al., Intern. J. App. Rad. aad Isotopes, *4*, 84 (1958)
50) Warrall, R., et al, J. Polymer Sci., *34*, 229(1959)
51) David et al., J. Polymer Sci., Part C,, *4*, 1135 (1964)
52) Taylor, R.B. et al., J. Am. Chem. Soc., *91*, 37 28 (1969)
53) S. Okamura. et al., J. Polymer Sci, *58*, 925 (1962)
54) Hayashi, K. et al., J. Polymer Sci., C, *4*, 839 (1963)
55) Ueno, K. et al., Polymer Lett, *3*, 363 (1965)
56) Smid, J., Szwarc, M., Polymer, *5*, 54 (1964)
57) Kanoh, N., Higashimura, T. et al., Makromol. Chem., *56*, 65 (1962)
58) Williams, Ff. et al., Dis. Faraday Soc. *36*, 102 (1963)
59) Sakamoto, S, et al,; Ann. Report. JARRP. *5*, 161 (1963-1964)
60) Sobue, H. and Tabata Y., J. Polmer Sci., *43*, 59 (1960)
61) Okmura, S. et al, Isotope and Rad., *3*, 344(1960)
62) Abkin, A. et al, Visoco, Mole., *3*, 99 (1961)
63) 山極, 林, 岡村 高分子 化學, *21*, 421 (1964)
64) Mezhirova, L.P., Abkin. A. et al, B-2 IUPAC (1965)
65) 山岡, 內田, 林岡村, 高分子討論會, 東京(1964)
66) 山岡等 高分子學會年會, 東京(1965)