

<해설>

# 放射線에 의한 섬유加工

崔 載 鎬

原子力 研究所 化學研究室  
(1972년 6월 28일 접수)

## 1. 서 론

지난 20년간 방사선화학은 급속도로 발전하였다. 기초적인 분야에서는 미국 영국 소련 체코등이 단연 앞섰고 많이 개척하여왔다. 조금 늦게 발족한 일본은 고분자 물질에 대하여 방사선을 이용하여 압도적으로 다량의 연구와 잠싨한 개발에도 성공하였다고 볼수 있다.

최근에는 방사선 고분자 화학중에서도 방사선을 이용한 섬유의 개질 내지 가공분야에서의 연구가 활발하여졌다. 이것은 이방면의 방사선 이용은 재래식방법에 비하여 단연 우월하고 기업화가 용이한 때문이라고 할수 있다.

미국의 Deering Milliken<sup>1)</sup>사의 예를 든다면 polyester 직물에 대한 오염방지 파마넨트-푸레스 등의 가공에 방사선을 이용하여 주당 40만 야드를 생산한다고 전해진것이 벌써 몇년전의 일이다.

섬유에 대한 방사선 가공이라함은 방사선조사(照射)에 의한 가교(架橋), 기존 polymer 에 특정 monomer 를 graft 공중합시키는 등과 같은 방법을 말한다. 이들 방법중에서 graft 중합은 방사선을 이용하는 것이 용이하고 경제적인것이 특징이며 활발한 연구의 요인이기도 한것이다.

## 2. 방사선에 의한 분해 혹은 가교

섬유(polymer)에 대하여 단지 방사선을 조사시키므로써 개질하자는 방향의 연구는 많지 않으며 큰 발전도 없었던 셈이다. 연구방향으로서 polyolefin 에 대하여 방사선을 조사시켜 가교를 이끄는데 첨가제를 가하여 증감효과를 목적으로 하는 것. Benzene ring 과같이 방사선에 강한 치환기를 도입하여 방사선의 손상을 감소시키는 것을 목적으로 하는것 등이다.

첫째의 경우 polyethylene 을 방사선으로 조사할때 염화황(黃)<sup>2)</sup>, 3염화인(磷)<sup>3)</sup> 등인데, 첨가되거나 N<sub>2</sub>O<sup>4)</sup> gas 중에서는 가교반응이 촉진된다는 것이다. 또 다량

능성 monomer 가 첨가제가 되어 가교가 촉진된다.

둘째의 경우 cellulose 에다가 benzene ring 을 도입하는 것인데 gauze 등 의료용 면제품에 대하여 방사선을 이용한 멸균과정을 거치는데 이때에 방사선으로 부터 면제품을 보호하려고 하는 목적에서 이방향의 연구가 시작되었다.

Benzene cellulose, benzhydryl cellulose, trityl cellulose, benzoyl cellulose, cinamoyl cellulose,  $\alpha$ -naphthoyl cellulose 등 여섯가지에 대하여 검토되었다. 이중에서 benzoyl cellulose 를 제외한 나머지는 모두 좋은 보호작용이 나타났다.

최근 우주과학이 발달함에 따라 내열성, 내방사선성의 섬유로서 polyaromatic 섬유가 개발되고 있다. Opt<sup>5)</sup> 등은 polyimide(X-101) aromatic polyamide(PRD-14), polybenzimidazol(PBI) 등의 가열하에서 또는 방사선

표 1. 여러가지 고분자물질의 내방사선성

Polymer	방사선 효과가 인정되는 최소 선량 (Mrad)	25%의 손상이 생기는 선량 (Mrad)
Polytetrafluoroethylene	0.017	0.037
Polymethylmethacrylate	0.82	11
Ethyl Cellulose	1.4	5.4
Phenolic Resin	2.7	11
Cellulose Acetate	2.7	19
Poly $\alpha$ -methyl styrene	4.3	43
Polyethylene	19	110
Polyvinyl chloride	19	120
Polyethylene terephthalate	30	120
Polyvinyl Carbasol	88	4,400
Polystyrene	800	>4,000

조사효과등을 검토하였다. 재미있는 결과로서는 세가지가 모두 800°C의 고온에서 손상을 입는데 같은 800°C에서 방사선을 동시에 조사(1~16MR)한 즉 강도가 감소되지 않는다는 것이다.

Polcin<sup>62)</sup>은  $\gamma$ 선 조사에 의한 cellulose의 분자량 분포의 변화를 측정하고 긴 분자쇄(鎖)가 먼저 선택적으로 끊어지고 처음에는 복잡하던 분포가 단순한 분포로 변하는 것을 확인하였다.

Marans<sup>7)</sup> 등은 polypropylene의 경우에 분자량 분포를 측정하고 진공중에서 조사할때 조사후 개봉전에 시료를 가열하고 radical을 죽이고 산화분해를 저지하면 가교반응을 촉진 시킬수 있다는 것이다. 표 1에 고분자가 방사선의 조사에 의하여 물성변화가 생기는 최소의 선량과 약 25%의 손상을 가져오게하는 선량을 여러가지 polymer에 대하여 소개한다.

### 3. Graft 중합

섬유에 대한 graft 중합은 이것이 기업화가 용이한 이유때문에 지난 7년간 활발한 연구가 이루어졌다고 본다 방사선원의 값이 매년 떨어지고 공업용 전자가속기가 타당한 값으로 많이 보급되어가는 추세로 이분야의 발전을 적극적으로 뒷받침하고 있다.

Graft 중합의 특징은 본질적으로 원섬유의 성질을 손상치 않고 새로운 필요한 성질을 부가 할수 있다는 것이다. 이점이 다른 중합처럼 random 공중합이나 block 공중합이 되는것이 아니다. random 공중합이나 block 공중합은 주쇄(主鎖)의 규칙성과 대칭성을 방해하는것이 보통이므로 탄성율과 연화점을 저하시킨다. 이에 반하여 graft 중합은 매우 큰 graft %에 가서도 기계적성질의 변화는 근소한것이 보통이다. 합성섬유에 염색성, 흡습성, 오염방지성등을 부여하는데에 graft 중합이 적합한 까닭이 명백하여지는 것이다. 그동안의 graft 중합연구를 보건대 1964년까지는 여러가지 섬유에 대하여 여러가지 monomer를 효율적으로 graft시키는 방법의 연구, 1965년후로는 graft polymer의 구조와 성질에 관련되어 이에 적합한 graft 조건의 탐구등이 연구방향이 되어왔다. 섬유에 대하여 graft 중합을 할 경우 고체내의 반응이기 때문에 gel 효과에 의하여 가지(枝) polymer 성장의 정지반응이 방해가 되어 분자량이  $10^5 \sim 10^6$  정도의 긴것으로 성장한다. 이때문에 10~50% graft 율에서 하나의 줄기(幹) polymer(분자량  $10^4 \sim 10^5$  정도)에 결합되는 가지 polymer는 보통 하나가 되는것이다. 그리고 전체 줄기 polymer 중 graft 되는것은 근소한 부분에 지나지 않는다. 합성섬유에 대하여 염색성 친수성을 부여 하려면 적은수의 긴 가지 polymer 보다는 많은 수의 짧은 가지 polymer를 graft시키는것이 바람직하고 유효

하다. 이목적때문에 연쇄이동제<sup>81, 92)</sup>를 첨가하여 graft 중합을 시키는 방법이 연구되었다. 그러나 이때 가지 polymer의 길이는 짧아졌으나 동시에 graft 반응의 G 값이 저하되어 궁극적으로 동일 graft 율을 얻기위하여서는 더욱 많은 선량이 필요하다는 결과가 되었다. 또한 이때 가지 polymer의 길이가 짧아진 대신에 가지의 개수가 증가 되었다는 사실도 확인 되지 못했다.

양모(羊毛)의 경우에는 다수의 단쇄장(短鎖長)의 가지 polymer가 생성되었음에도 graft 반응에서의 G 값이 크다. 이것은 양모 자체에 포함되어있는 합황(含黃) 결합이 연쇄이동반응에 관여되기 때문이다. 보통 말하는 graft polymer에는 용매추출로서 분리할수없는 내장 homopolymer가 포함되어 있다. 그래서 소위 true graft와 apparent graft와를 구조와 물성에서 구별코<sup>10)</sup>자 하는 연구가 전개되고 있다.

내장된 homopolymer는 오랜시간 세탁빈도의 증가에 따라서 서서히 박리 될것이다.

Graft 방법으로서의 공존 조사법, 전 조사법이 있고 후자에서는 포착 radical을 이용하는 방법과 공기 존재 하등에서 조사하여 생성된 과산화물을 이용하는 방법이 있다. 공존 조사법에서도 과잉의 monomer액에 polymer를 침지시켜 조사하는 침지법 특히 섬유의 경우에 monomer 또는 그 용액에 침지하여 함유시킨다음에 조사하는 합침법이 있고, monomer 증기 중에서 조사하는 기상법이 있다. homopolymer의 생성 억제, 균일한 graft 등의 목적때문에 기상법<sup>31-36)</sup>의 연구가 많다. 전 조사법은 섬유를 monomer와는 별도로 먼저 조사하는 것이다.

대체로 섬유의 graft 반응은 고상반응이기 때문에 확산율속의 경우가 많고, 섬유가 monomer 자체에 팽윤하지 않는 경우 등에는 팽윤제를 첨가 해야 한다. 예를 들어 cellulose나 polyvinyl alcohol 등은 건조 상태에서 graft 되지 않으며, 물 또는 methanol 등의 팽윤제 존재 하에서 쉽게 graft 되는 것이다. 다음은 각종 섬유에 대한 방사선 graft 중합에 의한 개질에 대하여 논하기로 한다.

#### 3-1. 합성 섬유

합성 섬유에는 고유의 이점도 있지만 여기에다가 천연 섬유의 장점을 plus 시키고자 하는것이 합성 섬유 개질의 제일 목표가 된다. 합성 섬유의 공통 결점은 염색성, 내열성, 대전성 및 여러가지 기계적 성질 등이다.

##### 3-1-1. 염색성

대부분의 합성 섬유는 소수성이고, 좋은 친염기(親染基)를 안가지기 때문에 염색성이 나쁘다. 따라서 graft 중합에 의하여 여하히 친염기를 polymer 상에 도입하는 나가지 문제되는 것이다.

합성 섬유 중에서 가장 난염성인 polyethylene, polypropylene에서 다른 섬유에 비하여 가장 노력이 집중되었다.

먼저 polyethylene에<sup>11)</sup> 대하여 vinylpyrrolidone, vinylpyridine 등을 graft시켜서 산성, 염기성 및 분산 염료로서 염색될수 있음을 찾았다. 이때 흥미있는 것은 염기성 monomer 이외의 다른 monomer를<sup>12), 13)</sup> 공중합시킬때 염기성 monomer 단독일때보다 염색성이 더 좋다는 것이다. vinylacetate를 graft시키고 다시 검화하여 graft부를 polyvinyl alcohol로 하여 직접 염료로<sup>14)</sup> 염색한 결과 세탁 견뢰도가 좋은 성적을 얻었다. 이런 결과는 ethylene oxide나 epichlorohydrin과 환상 화합물로 graft시켜도 마찬가지였다고 한다.

공기 중에서 전 조사법에 의하여 styrene<sup>15)</sup>이나 vinylacetate를 무수 maleic acid와 함께 graft공중합시켜서 염기성이나 분산 염료에 의한 농염(濃染)도 할수 있었다. 이때 주목되는 것은 무수 maleic acid 단독으로서는 graft중합이 되지 않았으나 styrene이나 vinylacetate와 공 graft제에서 반응이 매우 빠르다는 것이다. (n,  $\alpha$ )반응에 의한 graft중합<sup>16), 17)</sup>은  $\alpha$ 선이, 섬유의 표면에서 갖는 고유 성질의 상실함이 없이 염색성을 개량할수 있다는 점에 매우 재미있는 연구이지만 실용적인 면에서는 장래의 문제가 된다. Propylene에 대하여 glycidyl<sup>18)</sup> methacrylate를 공중합시키고 Diethanolamine으로 처리하여 산성 염료로 염색되었다. Polypropylene에 acrylic acid를 graft공중합시켰을때의 단면 염색도를 Odor<sup>19)</sup>등이 자세히 연구하고 있다.

그림 1에서 염색 농도가 가장 높은 것은 섬유 피막하 약 50 $\mu$  정도이다. 이 경향은 graft율이 10% 부근까지는 변화가 없다. 이것은 graft중합체의 분포에 기인하는 것이 뚜렷하다.

Stamm<sup>20)</sup>등은 polypropylene에 chloromethyl styrene을 graft중합하고 pyridine 처리를 할 경우 염색

성에 대하여 자세히 검토하여, graft율 9.9%의 pyridine 처리물의 염색성을 graft 16%의 미 처리물의 염색성과 비교했을때 비슷함을 발견 하였다. 鳥飼<sup>21a)</sup> 등은 vinylacetate를 graft중합시킨 polypropylene 섬유에서 graft율과 염착속도와의 관계를 조사하여 표 2의 결과를 얻었다.

표 2. Graft polymer의 분산염료에 의한 염착속도 (98°C. 1hr. 1%농도)

Grafted(%)	0.25 P-Amino azo benzene	3 Celliton fast orange GR	3 Resoline blue FBL
0	20	12	4
3.7	67	34	15
10	83	52	18
14	88	61	23
30	92	90	33
35	92	91	35
34	94	92	51

또 내광성(耐光性)에 대하여도 조사하여 graft율 31%의 것은 Fadometer에서 40시간 조사한 결과 안정성을 나타냈으며 분산 염료에 대하여 염색이 잘 되었다.

Druzkinina<sup>21b)</sup> 등은 P.E. 섬유에 대하여 전 조사법에 의하여 acrylic acid를 graft중합시키고 FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O를 첨가한 용액을 써서 homopolymer생성을 억제 하였다. 이 계(系)에서 중합시 소량의 O<sub>2</sub> 또는 Ar의 존재가 반응을 가속함을 알았다. Faizi<sup>21c)</sup> 등은 P.P. 섬유에 기상에서 styrene 또는 acrylonitrile을 graft시키고 graft물의 구조를 편광 적외법(偏光赤外法)으로 조사 하였다. Graft 반응은 무정형 부분 또는 결정 표면에서 일어나며 구조 배향은 graft에 의하여 변화하지 않는다고 결론 지었다. 池田 등은 P.P. 섬유에 전 조사법으로

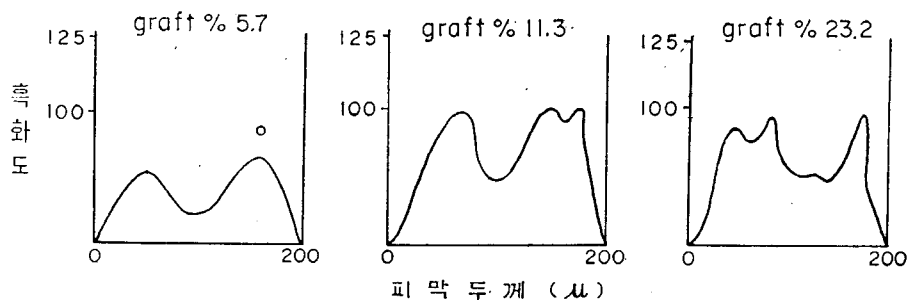


그림 1. 피막의 두께에 따른 산화도의 변화

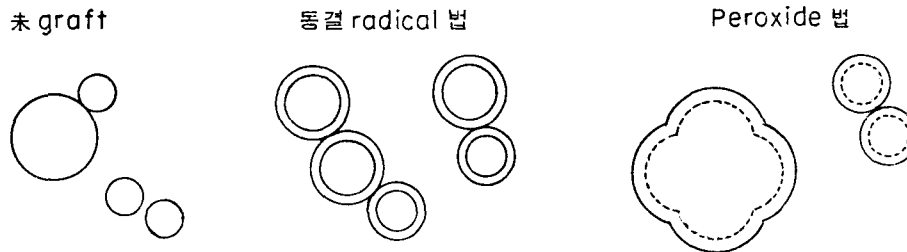


그림 2. Grafted nylon의 현미경 염색단면도

acrylic acid를 graft시키고 Na, Ca 처리를 하여 흡수성, 염색성, 대전성 등의 개선을 보았다. Nylon에 styrene을 graft시키면 분산, 산성 염료에 대한 염착성이 도리어 저하된다. 이는 graft에 의하여 흡수율이 감소되는 까닭이라고 본다.

岡村<sup>22)</sup> 등은 nylon에 acrylic amide를 graft시키고 전 조사법에서의 동결(凍結) radical 법과 peroxide 법의 염착성에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 두 방법에서 얻은 섬유의 형상은 다르며 peroxide 법에서는 방사선과 후처리에 의한 분해 형태이고 염색 단면의 관찰에서 염착이 내부 깊이까지 확산된 상태가 선명하지 못한 경계를 갖고 있는 반면 동결 radical 법에서는 경계가 명백하다.

이 밖에 nylon에 관하여 Sykes<sup>23)</sup>는 4 vinylpyridine acrylicamide를, Azimov<sup>24)</sup> Arifov<sup>25)</sup>는 acrylonitrile을 각각 graft 중합하였다. 또 polyvinyl alcohol, polyvinylidene chloride, polyacrylonitrile에 관한 보고도

있다.

이상과 같이 여러가지 연구가 이루어 졌으나 공업적 규모에로 전환되려면 경제적, 기술적 난점들이 많이 남아있어서 이 부분의 예로서는 미국의 Radiation Application Co.에서 P.P. 섬유에 대하여 methyl methacrylate graft 중합의 공업화가 이루어 졌다.

### 3-1-2. 흡수율(吸水率)

Polyethylene polypropylene과 같은 소수성 섬유에 친수성 monomer를 graft시켜서 친수화 하고 polyvinyl alcohol과 같은 친수성 섬유에는 소수성 monomer를 graft시켜서 소수화 하는게 연구의 목적이다. 이 때문에 graft 중합이 유효하게 이용된다. 먼저 전자의 예로서 篠原<sup>26)</sup>는 P.E에 2-methyl 5-vinyl pyridine을 graft시켜 그림 3과 같은 결과를 얻었다.

참고로서 rayon에 styrene을 graft시킨 경우의 것을 함께 나타냈다. 친수화 소수화의 현저한 경향을 볼 수가 있다.

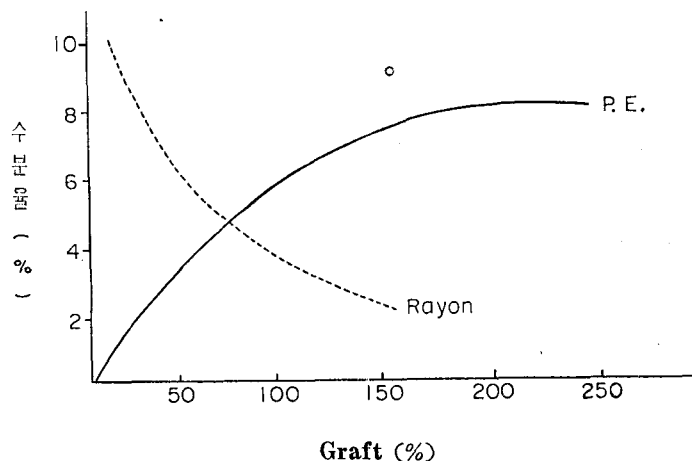


그림 3. Polyethylene-2 methyl vinyl pyridine계 Rayonstyrene계의 20°C 65% R.H에서의 평형 수분율

鳥飼<sup>21)</sup> 등은 P.P에 vinylacetate를 graft시켰고 Stamm<sup>20)</sup> 등은 chloromethyl styrene을 graft시켰는데 후자의 경우에 8.3% graft 물을 pyridine 처리하면 acryl 섬유 정도의 흡수율이나 양모의 흡수율에는 미급하였다.

櫻田<sup>27a)</sup> 등은 polyvinyl alcohol에 styrene methyl methacrylate, acrylonitrile을 10%정도 graft시키면 80°C 물에 한시간 침지시켜도 용해되지 않음을 보고하였다.

여기에 다시 styrene 50% 이상 graft시키면 발수성(撥水性)을 나타내었다. Dasgiepta 등은 nylon에 styrene 10% graft시켜서 내수성을 향상시켰다.

합성 섬유 중에서 polyester 섬유에 대한 개질 연구는 그동안 비교적 적은 셈이었다<sup>41)</sup>. 그 이유는 이 섬유의 분자쇄에 benzene ring이 있어서 방사선에 대하여 안정하고 따라서 graft 중합이 잘 일어나지 않으리라고 생각되어 왔기 때문이다. 실제로 이 섬유의 방사선에 의한 radical 생성의  $G_R$  값은 0.025<sup>44)</sup>로서 다른 고분자의  $G_R$  값의 1/100이 되는 것이다. 최근에 와서 Zielinski Achmatowicz<sup>46)</sup>는 vinyl pyridine acrylic acid methacrylic acid 등을 방사선 graft시키는 연구를 시작하였다. Acrylic acid를 graft시키는 경우에 만족할만한 친수성 염색성을 갖는데에 graft율 5~8%이면 염기성이나 분산 염료에 10~15%이면 산성 염료에 각각 필요한 것이 된다.

또 methacrylic acid를 사용하면 30~50%가 필요하다. Thomas의 보고를 보면 4-vinyl pyridine을 graft시키면<sup>27b)</sup> 산성 염료에 대하여 10~15%의 graft율이 필요하다.

### 3-1-3. 열적 성질(熱的性質)

합성 섬유의 또 하나의 큰 결점은 고온에서 용해하는 점이다.

이것을 graft 중합에 의하여 개선하자는 것이다. P.E. nylon 등의 결정성 polymer를 줄기로 하여 graft 중합을 하는 경우 보통 그 결정성은 보존된다. 따라서 이 경우 graft 중합체의 녹는 점은 줄기 polymer의 녹는점과 별 차이가 없다고 볼 수 있다.

예를 들어 nylon에 ethylene oxide를 graft 중합시키는 경우 ethylene oxide의 양이 50% 정도가 되어도 녹는점의 저하가 별로 없다는 사실이다.

Armstrong<sup>28)</sup>은 nylon에 acrylonitrile acrylates, butadiene 등을 graft시켜 녹는점의 불변을 밝혔다. 그러나 polypropylene에 acrylic ester를 graft시켰을때 녹는 점이 서서히 올라가고 acrylonitrile을 4%이상 graft시키면 160°C에서 260~300°C까지의 상

승을 보았다. 이때에도 연화점은 여전히 불변이었다.

그 이유는 graft 중합이 일어나는 장소는 섬유의 표면 부분이므로 내부는 가열에 의하여 녹고 따라서 연화점은 변화하지 않는다. 그런데 표면 부분은 용해하지 않으므로 외관상 녹는점이 상승하는 것 같이 보일 것이다.

이런 외관상의 상승이 결코 열적 성질을 향상 시켰다고 볼 수는 없다. Turner<sup>29)</sup> 등은 P.P. 섬유에 styrene-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 Graft 공중합을 시켜 그림 4와 같은 결과를 얻었다. Graft 150%에서 약 50°C의 상승을 나타냈다. P.P.에 chloromethyl styrene<sup>30)</sup>을 graft시켜 graft 50%에서 10~20°C의 상승을 얻었다.

이때 graft 중합에 가교제로서 divinyl benzene을 첨가하면 내열성이 크게 향상되었다. Polyacrylonitrile과 methacrylic acid를 graft<sup>31)</sup>시켜도 내열성이 향상되었다.

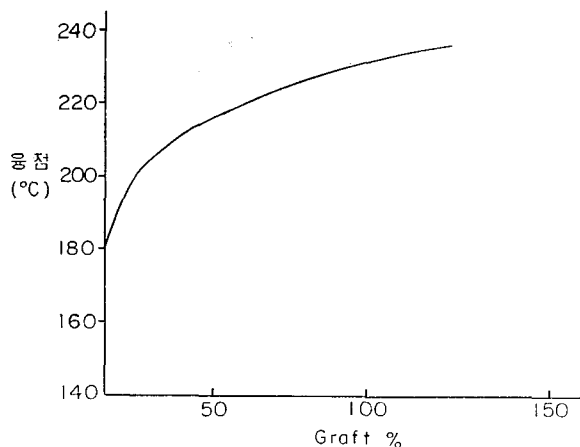


그림 4. Polypropylene-styrene polysulfonate 섬유의 융점

Polyvinyl alcohol에 관하여는 methylmethacrylate<sup>32)</sup> styrene을 graft시켜서 심한 열 수축성을 찾았다. Usmanov<sup>33)</sup>는 acrylonitrile을 graft시켜 융점 변화를 조사하였다.

Du Pont사의 Magat 등의 주목할만한 보고로는 nylon에 무수 maleic acid, acrylic acid 등을 graft시키고 이를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 CaCl<sub>2</sub> 용액으로 처리하여 Na, Ca 염으로 유도하였다. 이들의 연화온도는 240°C에서 400°C로 되었다.

이것은 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>에 의하여 분자 사이에 이온가교가 생긴 때문인것 같다.

이 경우에서 graft 중합의 효과라기 보다는 분자간의 ion 가교를 일으키는 수단으로 graft 중합을 이용한 것이며 연화점의 향상은 순전히 ion 가교 단독의 효과라 할 수 있을 것이다.

이상과 같이 열적 성질의 향상은 graft 중합으로 가능하다고 볼 수는 있으나 공업적으로 이용되지 못하고 있는 것은 경제성을 상회할수 있는 정도의 장점이 못되거나 다른 결점이 새로 생겼거나의 이유가 있을것 같다. 최근 polyvinyl chloride 섬유에 acrylonitrile<sup>35)</sup>을 graft시키는 process의 공업화가 보도 되고 있다.

### 3-1-4. 대전성

고분자 물질은 전기 절연성이 좋기 때문에 쉽게 대전된다. 이 때문에 제조 과정에서 여러가지 장애의 원인이 되고 또 상품에 먼지가 흡착되기 쉽다. 일반적으로 대전 방지를 하려면 대전 방지제를 고분자 물질 표면에 바르는 것이다. 그러나 이때 대전 방지제가 쉽게 제거되어 영구성이 없다.

이 결점을 친수성 monomer의 graft 중합으로서 개선 하자는 것이 이 연구의 목적이 되는 것이다. polyethylene-vinyl carbasol 계에서 graft 율에 따라 체적 전기 저항과 Dissipation<sup>36)</sup> factor가 증가 한다는 것은 알려져 있다.

Thomas<sup>37)</sup> 등은 nylon 섬유 및 포(布)에 전 조사법에 의하여 acrylic acid를 graft 중합시켜 graft 율과 표면 저항과의 관계를 표 2와 같이 구하였다. 표 3에서 저항치는 미처리 nylon의 4~10%로 감소되고 있으나 대전 방지성 한계치인  $0.5 \sim 1.0 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$  값에 거의 접근하고 있다.

표 3. methacrylic acid graft에 의한 표면 전기 저항의 저하

재 료	Graft(%)	표면저항( $\Omega\text{-cm}$ )
Nylon 섬유	0	$1 \times 10^{16}$
"	7	$3 \times 10^{15}$
"	24	$1 \times 10^{15}$
Nylon 포	0	$1 \times 10^{13}$
"	9	$4 \times 10^{11}$

또 polypropylene에 chloromethyl styrene<sup>20)</sup>을 graft 중합 시켰을 때에도 대전 방지 효과가 있으나 양모의 값과는 멀다. Methoxy dodecaethylene이나 polyethylene glycol도 이 목적에 사용되고 있다.

미국의 Deering Milliken<sup>38a)</sup>사는 polyester-면 혼방에 acrylic acid나 N-methylol acrylic amide를 graft시켜 방오(防汚)가공 permanent press가공 등을 개발하여 "Milster"라는 상품으로 판매하며 년산 40만 yard라 한다.

표 4. Graft 율 증가에 의한 감신도곡선의 변화

가 지	줄기 성질	Nylon	Polypropylene	초 산 Cellulose
아 크릴 산 에 스테 르	graft %	<26%	<54%	<100%
	파단점강도	거의 변화 없음	극대치 있다	약간 증대
	파단점신도	"	증 대	"
	영 율	"	감 소	"
부 타 디 엔	비례부분	"	변화 없다	증 대
	graft %	<6.6%	<7.4%	<33%
	파단점강도	극소치 있다	증 대	감 소
	파단점신도	"	"	"
아 크 리 로 나 트 릴	영 율	변화 없다	변화 없다	약간 증대
	비례부분	"	"	증 대
	graft %	<7.4%	<7.4%	<43%
	파단전강도	감 소	극대치 있다	매우 증대
	파단전신도	"	"	감 소
	영 율	변화 없다	약간 감소	증 대
	비례부분	"	"	"

### 3-2-5. 역학적 성질

절단 강신도, young 율 충격강도 탄성 회복성, 점탄 성적 성질 등과 같은 역학적 제 성질의 graft 중합에 의한 변화에 관하여 graft 중합체의 종류가 너무 많고 사용된 줄기 polymer의 구조(결정성과 배향성)나 graft 중합 방법의 영향이 현저하므로 별로 많지 않은 data속에서 일반적인 결론을 꺼내기는 쉽지 않다. 대표적인 연구 예를 하나 들어서 참고로 적는다. Armstrong의 연구를 요약하면 표 4와 같다.

표에서 보는바와 같이 동일한 monomer에 대하여 줄기 polymer의 종류가 달라지면 나타나는 효과는 통일성이 없어지고 설명키가 곤란하여진다.

개개의 data를 살펴보면 2차 전위점이 낮은 탄성적 성질을 나타내는 acrylicester의 경우에는 신도가 증대하고 반대로 2차 전위점이 높은 polyacrylonitrile을 쓰면 신도는 감소하는 현상이 나타나고 있다. 대체적인 경향은 역시 역학적 성질의 향상 보다는 저하가 더욱 현저하다. 따라서 평균적으로는 graft 중합하므로써 성질 저하의 경향이라고 보는 것이 타당 할것이다.

Nylon에 여러가지 vinyl monomer를 graft 중합 시켰을 때의 강성율은 그림 5와 같이 2차 전위점이 낮은

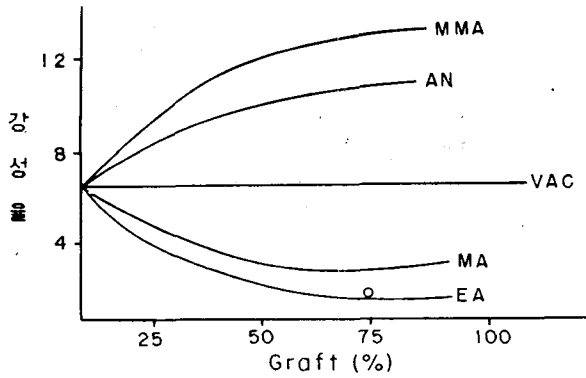


그림 5. Nylon의 강성률

것을 graft시키면 저하하고 높은 것을 graft시키면 높아진다.<sup>38b)</sup> 이 현상은 polyethylene에 graft시켰을 때도 마찬가지다.

### 3-1-6. 구김 회복성과 기타

Magat<sup>34)</sup>의 nylon-acrylic acid, Na-salt의 graft polymer의 구김 회복성이 습도와 관계됨을 명백히 하였다. 그림 6과 같이 구김 회복성은 양모와는 정반대가 되어 농도의 증가와 함께 구김 회복성은 증가한다.

이는 습윤 상태에서  $\text{Na}^+$ 에 의하여 ion력이 작용하는 때문이며 Du Pont사는 이 방법을 "Na-Setting"이라고 부른다. graft 중합에 의하여 섬유의 고무상화가<sup>38)</sup> 있다. 이는 acrylic acid를 1000~4000%가량 P.P. P.E. 섬유에 graft시키면 줄기 polymer의 결정화를 방지하므로써 고무상의 탄성을 얻는 것이다.

### 3-2. 천연섬유

3-2-1. 천연 섬유는 합성 섬유와는 상대적인 장점과 결점을 가지고 있어서, 천연 섬유의 가공 목적은 천연 섬유의 결점에 합성 섬유의 장점을 부가하여 보강 하자는데에 있다. 따라서 가공방향을 wash & wear 또는 permanent press, 방수, 발수 가공(撥水加工) 등이 되

는것이다. 미국의 경우를 보면, 과잉 생산되는 면원료(絨原料)가 합성 섬유의 증산에 눌러서 불황(不況)을 면치 못하고 있으므로 면제품(綿製品)을 가공하여 섬유의 인기(人氣)를 증가 하자는 것이며, 사실(事實), 면(綿)섬유에 대한 가공 기술의 개발은 미국이 어느 나라보다도 앞서있고 data도 가장 많다. 방사선(放射線)가공법에 있어서, graft 중합을 공업화 하고자 할때, 그 중합계(重合系) 반응조건이 산소를 제거해야 하느냐 안하느냐의 문제는 생산가의 문제 뿐만 아니라 기술적 견지에서도 큰 문제가 아닐수 없으므로, 이 조건에 따라서 monomer의 선택에도 제한이 오게되어 실험실에서 얻은 좋은 방법을 기업화(企業化) 단계로 scale up시키지 못하는 수가 많다. Rayon에 대한 graft 중합에서 monomer 용액에 침적시키면 산소를 제거해야 하나 유화계(乳化系)를 이용하면 산소 존재하에서도 가능하게 된다. 後藤田 등은 면(綿)<sup>39a)</sup>에 대하여 유화계(乳化系) graft 중합을 시킬때에 시료의 팽윤도, monomer 농도, 전조사선량(前照射線量), 섬유의 충전밀도 등의 영향에 대하여 자세히 보고 하였다. Dilli<sup>39b)</sup>, 40, 41) 등은 graft 중합을 methanol을 용제로 하여 동력학적 고찰을 하였다. 이때 전조사(前照射) cellulose의 radical에 cellulose 내부에서 중합된 polystyrene으로 부터 전하이동(電荷移動)이 일어나 피조사(被照射) cellulose분자와 complex를 만들고, 이 결합이 매우 강하여 결국 내부에 생긴 homopolymer는 graft polymer로 관찰되는 가능성이 있다고 지적 하였다.

櫻田등은 cellulose를 공기중에서 조사 하였을때 산소의 흡수 G값을 측정 하여 보니 조사초기(照射初期)에 면(綿)에서 20, 비스코스 Rayon에 대하여 52란 큰 값을 나타냈다고 발표 하였다. 岡田<sup>39)</sup> 등은 전조사법(前照射法) styrene graft cellulose의 후(後)처리, 열연신(熱延伸), 열처리 효과에 대하여 검토 하였다. Walsh<sup>42)</sup> 등은 면직물에 대한 vinylmethacrylate acryl-methacrylate acrylic acid N-methylol acrylamide 들

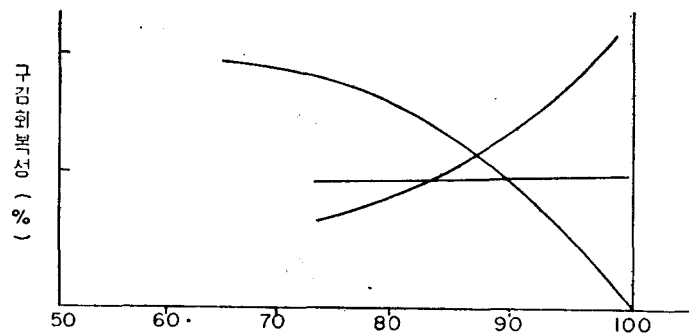


그림 6. 양모 nylon nylon-Na-acrylate graft polymer의 구김 회복-습도 특성

을 사용하여 방사선에 의한 permanent press 가공(加工) 연구를 하였다. 일례를 들면 N-methylol acrylamide를 먼저 축매에 의하여 OH와 결합 시키고 원포중량(原布重量)에 대하여 8~10% 정도 까지 반응 시킨다. 다음에 press 처리 하여 전자선(電子線)을 2~4 Mrad 조사(照射)한다. 이와같이 처리된 제품은 wash & wear 성, pleat 보지성(保持性)이 15회 세탁 후에도 양호하다는 것이다. Usmanov<sup>43a)</sup>는 cellulose의 기상(氣相) graft의 동력학을, Pesek<sup>43b)</sup>는 A. N.을 cellulose에 기상(氣相) graft 하여 소량의 물, methanol, ethanol의 존재가 반응속도를 저하 시킨다는 것을 보고 하고 있다. Arthur<sup>44)</sup> 등은 면포에 vinylacetate, A. N., MMA 등을 graft 중합하여 기계적 성질, 미생물에 대한 저항성 등을 검토 하였다. Arthur<sup>45)</sup>는 또 면(綿)에 대한 전조사법에서 graft 반응과 ESR에 의한 radical의 거동을 대비(對比)하여 연구 하였다. 今村<sup>46)</sup> 등은 비스코스 rayon 계에 styrene, A. N.을 동시조사법(同時照射法)으로 graft 시키고 생성물의 단면을 현미경으로 관찰하여 graft율이 높을 때에는 반응이 섬유내(內)층에서 낮을 때에는 외(外)층에서 일어난다고 보고 하고 있다. 또 polystyrene의 graft 물에 대한 초(超)원심분리 실험을 하여 분자량 분포곡선에서 4개의 peak를 얻었다. Huang<sup>47)</sup>은 Rayon 계에 대한 styrene의 graft 중합에서 용매 효과를 검토 하였는데 graft polymer의 분자량이 용매가 공존(共存)치 않을 때에는  $4 \times 10^5 \sim 10^6$ 인데, 극성 용매 공존하에서는  $3 \sim 5 \times 10^6$ 의 분자량이라는 것이다. 가지 polymer의 분자량은 graft 중합이 진행 할수록 증대하고 극성 용매의 첨가량이 많을수록 저하 하는 경향이 된다. 표 5, 6에 실험예를 표시 하였다. Huang은 전형적인 연쇄 이동제인  $CCl_4$ 의 첨가는 가지 polystyrene의 분자량을 저하 시킨다는 것을 확인 하였다. Arthur<sup>48)</sup> 등은 면에 A. N.을 graft 시켜 생성물을 가수 분해 시킨 다음 가지 polymer의 분자량을 측정하여 graft 방법의 가지 polymer 분자량에 미치는 효과를 검

표 5. Graft 물의 분자량 분포와 용매

Methanol Vol. %	Graft 율 %	Graft polymer 중 styrene %	가지 Polymer Mn	Rayon 의 Mn	Cellulose 분자중의 가지수
0	284.1	74.0	$9.1 \times 10^5$	$6 \times 10^4$	0.188
10	161.2	61.2	$6.3 \times 10^5$	$6 \times 10^4$	0.152
25	174.5	62.7	$7.1 \times 10^5$	$6 \times 10^4$	0.144
50	171.0	63.1	$6.3 \times 10^5$	$6 \times 10^4$	0.163
75	68.2	40.5	$2.7 \times 10^5$	$6 \times 10^4$	0.151

표 6. Graft 율과 Homopolymer 분자량 Mn

공중합체	Graft 율 (%)	재추출된 Homopolymer의 추출율(%)	추출 Homopolymer styrene의 Mn
타 이 아 코 — 드 styrene	20.8	10.4	
	55.8	27.5	$3.75 \times 10^5$
	107.4	24.1	$6.35 \times 10^5$
	181.6	29.3	$8.36 \times 10^5$
a) HWM- Styrene	42.8	18.0	
	233.5	29.9	$6.56 \times 10^5$
	285.5	33.2	$7.37 \times 10^5$
	420.6	29.4	$9.86 \times 10^5$
Fortisan- styrene	41.2	20.0	
	70.9	20.2	$4.32 \times 10^5$
	98.4	19.4	$2.76 \times 10^5$
	121.7	22.4	$3.02 \times 10^5$

a) High wet-modulus rayon

토 하였다. 이에 의하면 분자량은 전(前)조사법에서 분자량이  $1 \times 10^5$ 로서 가장 크고 동시 조사법에서는  $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 로서 monomer 농도 등 graft 조건에 따라 현저히 달라지고 Ce 염을 쓰는 화학적 방법에서는  $9 \times 10^4$ 으로 비교적 분자량이 작음을 보고 하였다. Cellulose에 styrene을 graft 시키므로서 광산(鑛酸)에 대한 저항이 증대하고 흡습성이 저하 하지만 cellulose 부분은 변화 없고 기계적 성질도 거의 변화 없다는 것이 많은 연구자들에 의해서 인정되고 있다<sup>44, 46, 49)</sup>. Das Gupta는 면에 대하여 A. N., styrene, MMA와 이들 혼합계를 graft 시켜 강도, 구김 회복성, 염색성, 내부식성, 발수성 등의 향상을 보고 하였다. 辻等<sup>50)</sup>의 보고에 의하면 Butadiene, A. N. 등을 graft 시킨 rayon 계가 탄성 회복성이 좋다는 것이다. Imrisova<sup>51)</sup>는 A. N.의 graft에서 IR spectra를 쓰면 10mg 정도 소량의 시료라도 정확히 graft 율을 결정할수 있다고 보고 하였다. graft cellulose 구조를 현미경으로 관찰한 보고들에 의하면 단면 사진의 관찰에서 graft 반응은 단면 전체에서 일어난다고 하며 cellulose 충전도의 소밀(疎密)에 무관하게 polymer 생성이 균일하다는 것이다<sup>52, 53)</sup>. Arthur 등은 면에 여러가지 monomer를 graft 중합시킨 polymer 상태를 관찰하여, 분포상태가 monomer 종류, 용제의 종류, monomer의 양, 전(前)처리의 유무, 선량등의 변화에 따른 효과를 보고 하고 있으며 전(前)조사법에서는 확산 속도가 polymer 분포 속도에 영향을 미치고, 동시 조

사법에서는 전처리로서 cyanoethylation 하면 균일 분포가 된다는 것이다. styrene의 경우 동시 조사법에서는 methanol 용액을 쓰는 것이 균일 분포에 적합하다는 것이다. MMA에 의한 것은 섬유외벽에만, vinylacetate는 내벽 전체에 균일하게 생성하는 등과 같이 monomer 종류의 차도 무시 못한다.

### 3-2-2. Cellulose Acetate

Stanett<sup>54)</sup> 등은 cellulose acetate의 graft polymer에 관한 연구를 통하여, 조사법, 분자량 분포, monomer의 종류 등 비교 실험들을 검토 하였다. Graft 중합 반응에서, 조사에 의하여 일어나는 주쇄(主鎖) 절단의 graft 중합체의 구조에 미치는 효과를 검토 하고, 이때에 당연히 block polymer 생성을 지적 하면서 graft polymer의 반(半)은 이에 속할수 있다는 것이다. 무川<sup>55), 56)</sup> 등은 동시 조사법에 의한 styrene의 graft 중합물의 구조, 인장 강도, 伸度 등 기계적 성질을 조사 하였다.

### 3-2-3. 양 모

Stannet<sup>57), 58)</sup> 등은 양모에서 styrene graft 중합에서 물, methanol의 swelling 효과를 밝혔고 graft 반응의 동력학적 고찰에 의한 이론식을 유도 하고 ESR에서의 radical 생성, 소실(消失)의 실험치와의 대비(對比)를 시도 하였다. 양모의 graft物에서 가지 polymer의 분자량은 2,500~10<sup>6</sup>으로서 작다. Graft 반응액(styrene, dioxane, methanol 용액) 중에서의 양모 조사에 의한 radical 생성량은 ESR 측정에서는  $G_R=0.4$  인데, 가지 polymer 분자량과 graft율의 실험치에서 구한 반응 개시의  $G_R$ 은 20~60이 된다. 분자쇄(鎖)의 정지 반응이 주로 연쇄 이동에 의한다면,

$$MW \cong \frac{k_p[R\cdot][M]}{k_{tr}[R\cdot][wool]} = \frac{K_p[M]}{K_{tr}[wool]}$$

단  $K_p$ : 실효 성장속도 항수

$k_{tr}$ : 연쇄 이동 항수

$[M]$ : monomer 실효 농도

양모중의 monomer 농도는 낮고, 반응은 확산율속이므로  $K_R$ 의 실효 농도는 낮다고 생각 되며  $G_R$ 이 20~60 이라면  $K_{tr}$ 로서 매우 큰 값이 예상 된다. Graft 반응이 진행됨에 따라  $[M]$ 는 증대 하고  $[wool]$ 은 감소 하고  $K_p$ 도 증대 한다고 보면 분자량은 증대 한다. 이것은 실험치와 일치 한다. 양모는 disulfide기, thiol기와 같은 s결합이 있으므로 이것들이 높은 연쇄 이동 항수를 주는 원인이 되며, 짧은 체장(鎖長)의 가지가 많아지는 이유가 된다.

### 4. 국내에서의 연구 현황

면포—styrene graft 공중합에서 흡수율, 대전성, 기

계적 성질들의 변화를 관찰하고 반응 조건을 찾기 위하여 팽윤제로서의 methanol의 효과와 graft의 균일화를 위한 문제점들을 찾았다<sup>59)</sup>. polyester布<sup>60)</sup>와 acrylic acid系에서 동시 조사법에 의하여 graft 반응을 시켜, 팽윤제와 graft 효율간의 관계, 침지법, 함침법의 양법(兩法)과 graft 반응의 균일화간(間)의 관계를 조사하여, 이系에서는 침지법이 유리하여 homopolymer 생성을 억제 하기가 용이하다는 결론을 얻었고, 공업화의 가능성을 찾기위한 단계로서, 조사시의 기하학적 효율도 함께 검토 하였다. 이 연구들은 모두 원자력 연구소에서 저자와 이종광 등에 의하여 이루어 졌고, 계속하여 합성 섬유와 천연 섬유 등의 각각의 결점을 개량하는 연구를 하고 있다.

### 5. 공업화상의 문제점

공업화를 위한 조건으로서는, 공기중 전조사법이 유리 하다. 실험실에서의 개발 연구 단계에서는 이 조건을 만족시킬수 있는 방향으로 노력을 해야 할것이다. 안가(安價)의 monomer가 사용되고 기상법 보다는 액상법이 공업화 단계에서는 유리하다. 섬유가 방사선에 의하여 radical 생성  $G$  값이 커야 하고, 이  $G$  값의 향상을 위한 조사 조건을 찾아야 한다. 방사선원(源)으로서는, 손실이 없이, 또 연속적 작업을 위하여 Co<sup>60</sup> gamma선 보다는 전자 가속기로 부터의 방사선이 유리 하다. 반응상의 문제점으로는 산소의 제거와 그 영향, homopolymer 생성 방지, monomer 용매의 회수문제, 균일성, 적정한 graft %의 결정, 가지 polymer의 크기와 수, 분자량 분포 등이 있다. 저자 등의 실험에서의 경험에 의하면 graft 반응의 균일화가 어려운 점이 었다. graft된 polyester의 염착성이 매우 향상 되기는 했으나, 공업화를 가정 할때, 염색의 균일화가 불충분하여 상품가치로서는 미완을 면치 못하게 되었다. 이러한 점들이 앞으로 해결 되어야 할 일이라고 할수 있다. 다음에 공업화를 위하여는 경제성이 검토 되어야 한다. 계산예<sup>61)</sup>를 다음에 표시 한다.

전조사법을 가정하여, 조사후의 graft 중합비(重合費)는 10t/d의 규모에서 상각비(償却費)는 5¢/kg(설비비 150萬弗, 7년 상각) 운전비 10¢/kg, 합계 15¢/kg의 값은 매우 넉넉하게 잡아 본 계산이다. 사용되는 재료로서의 줄기 polymer, monomer 용액 등인데 이 중에서 monomer의 손실을 20%로 한다. 여기서 polymer의 가격을 A원/kg, monomer의 가격을 B원/kg로 하고 조사비를 10원, 중합비(重合費)를 15¢/kg=60원/kg로 하면 30% graft시키는 경우에

$$\text{원가} = \frac{A + (0.2 + 0.3)B + 10 + 60}{1.3}$$

표 7. 조 사 비 용

	EBG(2Mev)	ICT(500 Kev)
정 격 전 류	6 mA	18 mA
정격최대전류	12 KW	8.3 KW
유 효 출 력	10 KW	6.2 KW
장 치 일 식	\$ 200,000	\$ 150,000
방사선단가 (4000시간/년)	\$ 2.50/KW-hr	\$ 2.00/KW-hr
필요조사량	1 Mrad	1 Mrad
조 사 효 율	50 %	50 %
최대처리량	43 t/d	29 t/d
평균처리량	20 t/d	13 t/d
조 사 비 용	1.5 ¢/kg	1.0 ¢/kg

여기서 B로서 styrene(100원/kg)을 넣으면

$$\text{원가} = \frac{A+120}{1.3} \text{ 이 된다.}$$

Graft polymer의 단가가 줄기 polymer 단가 A와 같을때의 A의 값은

$$\frac{A+120}{1.3} = A$$

즉 A=400원이 된다. nylon, polyester, polyacrylonitrile 등 S.F.의 가격이 각각 500, 600, 700원/kg 이라고 할때, 이것은 가공하므로써 도리어 원(原) S.F. 보다 싸게 된다. 결론 한다면

1) 고가의 polymer와 안가의 monomer를 조합(組合)함이 유리 하다.

2) monomer의 손실과 homopolymer 생성을 최소로 억제 해야 한다.

3) 방사선법과 화학법의 차이는 전체 원가상에서 볼 때 무시 할수 있다.

#### 참 고 문 헌

- 1) C. & E.N., **19**, June (1966)
- 2) R.D. Gilbert and Stannet, *Isotopes and Radiation Technology*, **4** (4), 403 (1967)
- 3) A.A. Kachan, L.L. Cheryatsova and G.K. Kaurkova, *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 3041 (1967)
- 4) A.A. Kachan, G.V. Cherryavskii, *Vysokomol. Soed.*, **9**, 1076 (1967)
- 5) P.C. Opt and J.H. Ross, *Text. Res. J.*, **37**, 1050 (1967)
- 6) J. Polcin, *Faserforsch. Textiltech.*, **17**, 128 (1966)
- 7) N.S. Marans and L.J. Zapas, *J. Appl. polymer Sci.*, **11**, 705 (1967)
- 8) 早川, 川瀬, 松田; 高化, **20**, 609 (1963)
- 9) R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 325 (1966)
- 10) A. Chapiro et G. Palma, *European Polymer J.*, **3**, 151, (1967)
- 11) 篠原, 柏木, 向山, 第2回 Isotope會議 報文集 **137** (1958)
- 12) 日本特公昭 **37-9896** (1962)
- 13) D.S. Ballantine, D. Combombo, A. Gline, B. Manowitz and D. Metz, *BNL*, **1** (Oct. 1956)
- 14) 大西 化學と工業, **11** 329 (1958)
- 15) 梅澤, 廣田, 日本 放射線高分子 研究協會年報 **4**, 241 (1962)
- 16) 山本, 廣田, 桑田, 第3回 日本 Isotope會議 報文集 **160** (1960)
- 17) 梅澤, 高分子化學, **21** 222 (1964)
- 18) 日本特公 昭 **37-13880** (1962)
- 19) L.Odor, F. Geleji, 放射線 Symposium (1962)
- 20) R.F. Stamm, E.F. Hosterman, C.D. Felton Catherin and S.H. Chen., *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 753 (1963)
- 21) (a) 鳥飼, 久保, 向山, 高分子化學, **21** (226) 132 (1964)  
(b) T.V. Druzkinina, A.A. Konkin, Kh. A. Stasyuk and N.D. Rosenblyum, *Kim. Volokna* (**3**) 16 (1967)  
(c) A.I. Kurilenko, E.P. Danilov and V.L. Karpov, *Vysokomol. Soed.*, **9** 2362 (1967)
- 22) 岡村, 鶴田, 小林, 岩崎, 第2回 放射線化學討論會 (1959) 特公昭 4250 (1961)
- 23) J.A.W., sykes and J.K. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **55** 721 (1961)
- 24) S.A. Azimov, C.A. **58-4677 f** (1963)
- 25) O.A. Arifov, C.A. **58-5820 f** (1963)
- 26) 篠原, 高分子化學 **17**, 197 (1960)
- 27) (a) 櫻田, 窪田, 北村, 同位體と放射線 **4**(4) 363 (1961)  
(b) M.R. Houlton and J.K. Thomas, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **8**, 45, (1961)
- 28) 松田, 前田, 名工試報告 **12**, 455, (1963)
- 29) K.Araki, D. Campbel and D.T. Turner, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **4**, 2597 (1966)
- 30) R.F. Stamm et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 753 (1963)

- 31) 松田, 岡田, 鹽田, 日本放射線 高分子協會年報 4, 95 (1962)
- 32) W. Tsuji, R. Ktamura and T. Ichiba, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 40, 86 (1962)
- 33) H. U. Usmanov C. A. 59-12930 f (1963)
- 34) E. E. Magat, IK. Miller and, J. Zimmerman Intern. Symp. Macromol. Chem. July (1963) J. Polym. Sci., Part. C, No. 4. 615 (1963)
- 35) 櫻田. 放射線高分子, 8 (26) 2 (1966)
- 36) W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian. D. S. Ballantine D. J. Metz and A. Glines, J. Polym. Sci., 23, 903 (1957)
- 37) J. K. Thomas, Walsaw Conf. (W/ I, B/86(1960)
- 38) (a) C. & E. N., 19 June (1966)  
(b) Y. Shinohara, J. Appl. Polym. Sci., 1, 251 (1959)  
(c) 日本特公昭 39-16674(1964)
- 39) (a) 後藤田, 久保田, 工化 148 (1967)  
(b) S. Dilli and J. L. Garnett, J. Appl. Polym. Sci., 11 839 (1967)
- 40) S. Dilli and J. L. Garnett, J. Appl. polym. Sci., 11. 859 (1967)
- 41) S. Dilli and J. L. Garnett, J. Appl. polym. Sci., A-1, 4 2323 (1966)
- 42) W. K. Walsh and H. A. Rutherford. Text. Res. J., 37 89 (1967)
- 43) (a) Kh. U. Usmov, Celuloza Hirtie, 14, 363 (1965)  
(b) M. Pesek and J. Jarkovskii, chem. Prum., 17 (4) 199 (1967)
- 44) F. A. Blouin, V. J. ott, T. Mares and J. C. Arthur, Jr., Text. Res. J., 36, 309 (1966)
- 45) P. J. Baugh, O. Hinsjosa and J. C. Arthur. Jr., J. Appl. Polym. Sci., 11 1139 (1967)
- 46) 今村, 多賀, 織學誌 21. 303, 311, 349 (1966)
- 47) R. Y. M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 10. 325 (1966)
- 48) N. J. Morris, F. A. Blouin and J. C. Arthur, Jr., J. Appl. polym. Sci., 7. 19 (1965)
- 49) U. Azizov, Kh. U. Usmanov and M. U. Sadykov Vyskomol, Soed. 7. 19. (1965)
- 50) W. Tsuji, M. Imai, Bull. Inst. Chem. Res Kyoto Univ., 42, 68 (1964), 43, 94 (1965)
- 51) D. Imrisova and S. Maryska, J. Appl. Polym. Sci, 11, 901, (1967)
- 52) K. Kh. Razikov, Kh. U. Usmanov and V. A. Azikov, Vyskomol, soed, 7. 1798 (1965)
- 53) K. Kh. Razikov and Kh. U. Usmanov. Vyskomol. soed, 8, 387, (1966)
- 54) J. D. Wellons and V. Stannet, J. Polym. Sci, A3, 847 (1965)
- 55) 早川, 川瀬, 名工試報告 15. 21 (1966)
- 56) 早川, 川瀬, 名工試報告 15. 381(1966)
- 57) V. Stannet, K. Araki, J. A. Gervasi and S. W. McLeskey, J. Polymer Sci., A3, 3763 (1965)
- 58) K. Araki, V. Stannet, Makromol. Chem., 95, 106 (1955)
- 59) J. K. Lee and J. H. Choi, 第4回 原子力學會 (1972)
- 60) J. K. Lee and J. H. Choi, J. Kor. Nuc. Sci., 4, 21 (1972)
- 61) A. D. Little, Inc. Radiation, A tool for Industry, A. Survey of Cnvent Technology (AL 1-52); USAEC (1959) p.15