

Preparation of polymeric composites for surface contamination measurement in order to characterize nuclear facilities decommissioning

원자력시설 해체 시 특성평가를 위한 표면오염 탐지 이중구조 고분자 복합체의 제조

Myeong-Jin HAN, Bum-Kyoung SEO^a, Zu-Hee WOO^a, Kune-Woo LEE^a

Kyungil University, 33 Buho-ri, Hayang-up, Gyeongsan-si, Gyeongsang buk-do

^aKorea Atomic Energy Research Institute, 150 Deok-Jin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon

한명진, 서범경^a, 우주희^a, 이근우^a

경일대학교 생명화학공학과, 경북 경산시 하양읍 부호리 33

^a한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

Abstract

Double-layered polysulfone composite films, containing cerium activated yttrium silicate (CAYS) as a fluor, were prepared from double casting of two polymeric solutions, and their morphology and physical strength were superior to those of single-layered composites. The prepared polymeric films consist of a dense bottom layer and a CAYS-holding top layer. The former is made of coagulating the polysulfone and methylene chloride binary solution and works as a supporter to improve the composite's physical strength, while the latter holding the inorganic fluor plays a role as an active site to detect the radioactive contamination. The prepared films revealed two distinguished, but tightly attached, double layers, their attachment being identified by morphology of the interface between two layers. As prepared by water immersion coagulation, the films have highly developed macropores, compared with a dense structure in the film prepared by evaporation. In the radionuclide detection test of the CAYS-impregnated composites, the films have reliable detection capacity at a radionuclide spotting test. The double-layered composites with the dense support layer show a better stability in holding the radionuclides spotted on the surface as well as an improvement in physical strength, compared with the single-layer composites having shortcomings such as being too porous or being brittle.

Key Words : decommissioning, radioactivity, polymer, polysulfone, double-layer, inorganic fluor

요 약

원자력시설의 해체를 위한 표면오염도를 측정함에 있어 기존의 일반적인 단일층 함침 복합체의 단점을 개선한 치밀한 구조의 지지층 위에 활성층의 2차막을 도포하여 제조된 이중 구조의 고분자 복합체를 제조하고 이들의 특성을 분석하였다. 세륨활성화된 이트륨실리케이트 (Cerium-activated yttrium silicate, CAYS)를 함침시킨 폴리설폰 이중구조 필름은 1차 지지층으로서 폴리설폰 (polysulfone, PSF)과 메틸렌클로라이드 (methylene chloride, MC)로 이루어진 2액 용액을 유리판 위에 제막하고 증발을 통해 MC를 제거하여 고분자의 유리화(vitrification)를 통해 치밀한 구조로 고형화하도록 하였다. 고형화한 1차층 위에 CAYS 와 용매로 이루어진 2차 제막용액을 덧붙여 도포하고 물에 침지시키거나 대기방치를 통해 고형화시켰다. 이렇게 이루어진 2중 구조의 무기섬광체 함침 복합체 필름은 2차 제막층에 손가락 형태의 큰 기공이 생성되었으며, 1차층과 2차층이 완전히 결합되어 있어 우수한 기계적 물성을 나타냈다. 한편, 섬광체인 CAYS를 첨가하였을 때 필름에 생성되는 큰 기공의 형성이 증대되는 특성을 보였으며, 용매의 증발에 의해 고형화된 필름은 치밀한 구조의 형상을 보였다. 제조된 필름들은 방사성핵종의 탐지에 있어 신뢰할 만한 탐지 결과를 보였다.

중심단어 : 해체, 방사능, 고분자, 폴리설폰, 이중구조, 무기섬광체

1. 서 론

원자력의 이용 및 방사성핵종을 이용한 과학기술의 발달과 아울러 방사성 물질을 취급하는 장소에서의 방사능 오염 및 원자력 시설의 해체에 대한 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히, 원자력 시설의 해체 시 가장 중요한 부분 중의 하나가 해체 전후와 과정에서의 시설의 표면오염도 측정이다. 따라서, 오염예상 지역에서 발생하는 방사능 오염의 신속한 확인 및 처리, 그리고 안전성을 증대시킬 수 있는 기술에 대한 연구개발 및 원자력시설 해체를 위한 오염도의 사정(査定)은 중요한 문제로 대두되고 있다[1]. 결과적으로, 방사능 오염을 효율적으로 감지하고 신속하게 처리할 수 있는 기술 및 장비의 개발은 원자력의 상용화에 기여함과 아울러 세계적으로 증대하고 있는 고효율 방사능 측정 장비에 대한 요구에 부응할 수 있다. 즉, 원자력 시설물에 있어 방사능의 표면오염도를 자동으로 측정하기 위한 장비의 개발은 국내외적으로 관심이 증대되고 있는 분야로서, 기기 제조를 위한 전기 기계적 기술과 함께 방사성 물질의 탐지를 위한 물리 화학적 기술이 접목된 복합기술을 필요로 한다.

지금까지 이러한 오염예상 지역에 있어 방사능오염도의 측정은 철저한 보호장구를 착용한 기술자에 의해 이루어졌으나 이는 작업자의 노출 위험과 아울러 작업시간이 과다하게 요구되는 단점이 있다. 또한, 일반적인 방사성핵종의 오염도 측정은 오염 지역을 매체로 문지른 후 이 매체를 유기 섬광체를 포함하는 섬광용액(scintillation cocktail)에 집어넣어 측정함으로써 많은 양의 방사능 오염 폐기물을 양산하는 단점을 지니고 있다[2]. 이에 비해, 섬광체가 함침된 고분자 복합체는 오염 지역에서 방사성핵종을 포집하기 위해 사용된 후 섬광용액의 도움 없이 오염도 측정을 가능하게 함으로써, 방사능 폐기물의 생성을 크게 줄이며 방사능 오염도를 효율적으로 측정하기 위한

방법에 사용될 수 있다[3-6]. 따라서, 이러한 시간과 인력 수요의 절감 및 방사능 폐기물 생성의 절감을 위하여 표면 방사능 오염도의 자동측정 장비의 개발은 원자력의 적극적인 상용화 및 원자력 시설의 해체에 요구되는 표면오염도의 측정에 있어 중요한 역할을 할 수 있다.

새로운 표면오염도 측정 장비의 개발에 있어 고려해야할 주요한 요소는 오염 예상지역에 존재하는 방사능 오염물질을 안전하고 확실하게 채취하고 채취된 매질에 수착된 오염물의 농도를 정확하게 측정하는 것이다. 이를 위해 오염 대상 지역으로부터 방사성오염물을 채취함에 있어, 채취 공정 도중 손상되지 않을 정도의 기계적 강도를 유지하며 안전하게 오염물질을 수착시킬 수 있는 안정된 매질의 확보가 필수적이다[7]. 현재 방사성핵종의 탐지를 위해 사용되는 기존의 채취용 재질 중 섬광체를 포함하면서 기계에 장착될 정도로 안정된 기계적 강도를 지니는 재료는 찾아볼 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 자동측정 장비와 호환성을 지니는 시료채취부분의 효율적인 설계 및 제조를 궁극적인 목표로 하여, 방사성핵종과 우수한 반응성을 지니며 안정된 기계적 물성을 지니는 오염물 채취 재료를 개발하기 위한 연구를 수행하였다.

기존의 일반적인 단일층을 구성하는 합침 고분자 필름의 경우 필름 전체에 다공성 구조를 지니므로써 복합체의 특성이 저하되는 경향을 띄고 있다. 이러한 저감 특성은 두 가지로 분류될 수 있는데 하나는 인장강도와 같은 기계적 물성이 고밀도 고분자 필름에 미치지 못하여 오염물 채취 과정에서 매질의 찢어짐과 같은 현상이 일어날 수 있는 것, 그리고 다른 하나는 고분자 필름에 크게 형성된 기공들에 의해 방사성핵종의 에너지가 필름의 내부에서 크게 손실되는 것에 기인한다 [8,9]. 이러한 단점을 개선하고자 치밀한 구조의 지지층 위에 활성층의 2차층을 도포하여 이중 구조 복합체를 제조함으로써 필름의 특성을 변화시키고자 하였다. 폴리설펀을 이용하여 친수성 용매와 소수성 용매를 각각 사용하여 이중 복합체를 제조하고 그들의 특성 및 장단점을 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1 고분자 복합체의 제조

무기섬광체가 함침된 고분자 복합체는 두 차례의 제막 과정과 고형화 과정을 거쳐 제조하였다. 먼저 메틸렌클로라이드 (MC) 80 g과 폴리설펀 (PSF) 25 g을 혼합한 투명한 1차 제막용액을 만들고, Doctor Blade (Sheen applicator, England)를 이용하여 유리판 위에 300 μm 의 이격 두께로 제막하여 용액 필름이 형성되도록 하였다. 이를 30 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 48 시간 증발 건조시켰을 때 투명한 상태의 폴리설펀 필름은 유리판 위에 고착된 상태를 유지하였다. 1차 제막에서 얻어진 폴리설펀 필름 위에, 디메틸포름아마이드 (DMF), n-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 메틸렌클로라이드 25 g과 폴리설펀 4.5 g으로 이루어진 균일한 용액에 cerium activated yttrium silicate(CAYS) 5 g을 분산시킨 2차 제막용 용액을 만들고 유리판과 200 μm 이격 두께로 도포함으로써, CAYS를 포함하는 용액이 1차 고형화 필름 위에 덮여지도록 제막하였다. 1차 지지용 폴리설펀 고형화 필름과 CAYS를 포함하는 2차 용액 필름으로 이루어진 2중 구조를 지니는 용액 필름은 물에 침지시키거나, 용매의 증발을 통해 용액필름의 최종 고형화가 이루어지도록 하였다. 비용매 육조에 침지되어 고형화한 막은 24시간 경과 후 침지용 비용매 육조로부터 대기로 옮겨져 비용매가 증발되도록 하였다. 막의 제조 조건 및 구조 특성은 Table 1에 나타내었다.

메틸렌클로라이드, 디메틸폴름아마이드, n-메틸피롤리돈과 폴리설피온(Mn 22,000)은 Aldrich로부터 구입하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 침지용 비용매로 사용되는 물은 증류수를 사용하였으며, CAYS(P-47)은 SPI supplies (England)로부터 구입하여 사용하였다. 입자 크기는 2 - 8 μm 이었으며, 3-5 μm 이 50% 이상을 차지하였다.

2.2 SEM

제조한 CAYS 함침 복합체의 형상은 전자주사현미경 (SEM, Philips XL30W)을 이용하여 분석하였다. 샘플들은 액체질소를 사용한 심냉 조건 아래에서 준비하였고 대기 중에서 건조하였다. 모든 시편들은 촬영 전에 금-팔라듐 (6:4) 합금을 도포하였다.

2.3 방사선 적용성 시험

제조한 무기섬광체 함침 복합체의 방사선학적인 적용성을 평가하기 위하여 저에너지 β -선 방출 핵종인 ^{14}C 를 이용하였다. 준비한 ^{14}C 표준선원에 이소프로판올을 첨가하여 방사능 농도가 2.3 Bq/ μl 인 표준용액을 제조하였다. 표준용액을 여러 가지 공정에 따라 제조한 무기섬광체 함침 필름에 50 μl 를 도포하였다. 방사성 표준용액을 도포한 함침 필름은 광전자증배관을 이용하여 측정하였고, 함침필름에서의 광전환 비율을 평가하기 위하여 저준위 알파/베타 계수기를 이용하여 비교하였다. 측정된 값은 분당 검출기를 통해 기록된 β -선 숫자를 나타내는 CPM (Radioactive counts per minute)을 이용하여 기록하였다.

Table 1. Preparation conditions for composite films

No.	support layer				active layer			
	PSF (g)	MC (g)	casting thickness (μm)	solvent (type)	PSF (g)	CAYS (g)	casting thickness (μm)	coagulation condition
1	25	80	300	DMF	25	5	200	water immersion
2	25	80	300	NMP	25	5	200	water immersion
3	25	80	300	MC	25	5	200	evaporation

3. 결과 및 고찰

기존의 표면오염도를 측정하기 위한 고분자 함침 복합체는 Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 손가락 크기의 다공성 구조를 지니거나 (Fig. 1 (a)) 함침된 섬광체가 고분자에 의해 감싸져 있는 형태로 필름 전반에 걸쳐 존재하게 된다 (Fig. 1 (b)). 전자의 경우 필름에 존재하는 기공들이 채취 과정에서 오염물의 내부 흡착을 유도하여 오염물의 채취 공정에서 치밀한 구조의 필름에 비해 상대

적으로 장점을 지니고 있으나, 채취 과정에서 큰 기공을 투과한 오염물이 매체에 존재하는 기공을 통해 채취자에게 전달되는 2차 오염의 문제점이 지적되고 있다. 후자의 경우 높은 표면 거칠기 및 표면에 밀집된 무기섬광체에 의해 오염물과 섬광체의 반응이 증대되어 우수한 측정 효율을 얻을 수 있으나, 분산된 무기섬광체의 함량이 과량으로 존재하여 채취 과정에서 매체가 부서지는 취성을 지니고 있음이 단점으로 지적되어 왔다.

이러한 두 가지 구조의 단점을 보완하기 위해 무정형 고분자의 균일한 유리화를 통해 고형화된 치밀한 구조의 고분자 지지층에 실제 오염물을 탐지하기 위한 활성층을 도포시켜 고형화시킨 이중 구조의 고분자 복합체가 제조되었다. 유리판 위에 PSF와 메틸렌클로라이드로 이루어진 균일한 용액을 제막하여 대기에서 고형화된 지지층 필름은 유리판 위에 고착되어 평균 $45 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 일정한 두께를 유지하면서 치밀한 구조를 나타내는 투명성을 소지하고 있다. 온도가 낮고 상대습도가 90%를 넘는 특별한 경우를 제외하고 제막된 용액의 고형화는 메틸렌클로라이드의 증발에 의해 이루어짐으로써 고형화 과정에서 상분리 과정은 일어나지 않는다.

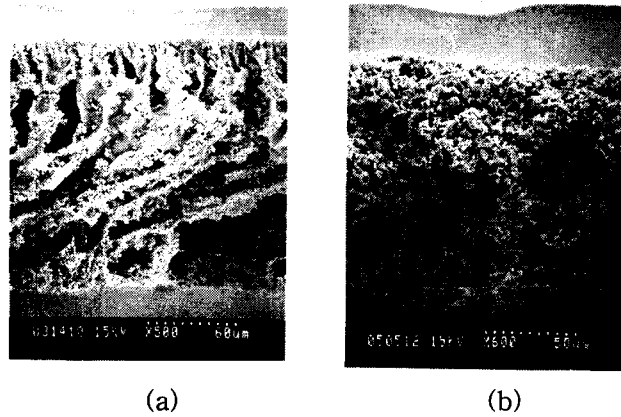


Fig. 1. Single-layer CAYS-impregnated polysulfone films; prepared by immersion coagulation (a) and by evaporation (b).

활성층인 상부층 제조를 위해, 디메틸포름아마이드 (DMF)를 용매로 하여 제막하고 물에 침지시켜 제조한 경우, 형성된 고분자 복합 필름은 많은 큰 기공들이 활성층에 분포되어 있음을 보여 준다 (Fig. 2 (a)). 이러한 큰 기공들은 필름의 표면의 바로 밑에서부터 필름 내부로 진행하였음을 보여주고 있다 (Fig. 2 (b)). 이러한 큰 기공들은 용액을 비용매 욕조에 침지시켰을 때 표면에서 고형화하면서 생성되는 표면에서의 불균일한 구조에 의해 나타나는 확산의 비균일성에 의해 나타나게 된다. 이러한 기공들은 필름 내부에서만 일어나며 표면에서는 나타나지 않는다. 결과적으로 필름 표면을 확대하여도 표면에서의 기공들은 내부의 기공들과 달리 아주 미세한 형상을 지니므로써 일반적으로 치밀한 형태의 매끈한 형상을 지닌 것으로 보인다 (Fig. 2 (c)). 비용매 침지에 의해 형성된 필름의 매끈한 표면 형상은 상반전 방법을 이용하여 고분자 제막용액을 고형화시켰을 때 일반적으로 나타나는 비대칭형 고분자막의 전형적인 특징이다. 큰 손가락 크기의 기공을 지니는 복합체는 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 필름의 상부표면으로부터 반대쪽 표면으로 기공이 연결되어 채취 과정에서 2차적 오염의 원인이 될 수 있으나 이중 구조 필름의 경우 지지층에서의 치밀 구조는 이러한 오염 요소를 제거하는 역할을 한다.

비용매로 작용하는 물을 사용하고 활성층 제막 용액의 용매만을 디메틸포름아미드에서 n-메틸피롤리돈으로 변경하였을 경우, 침지 과정을 통해 형성된 막은 전자를 이용하여 제조한 막과 비슷한 형상을 지니게 된다. 즉, 다공성 구조의 내부 구조와 치밀한 구조의 지지층 및 표면에서의 매끈한 구조를 소지하게 된다 (Fig. 3 (a)와 (b)). 비용매 침지를 통해 제조된 막의 경우 제막용액의 준비 과정에서 고분자의 농도를 감소시키거나 무기섬광체의 양을 증가시켜 제막하여 제조하였을 경우 형성된 막의 내부 구조에서 기공이 증가하는 역할을 할 수 있으나 막의 표면의 거칠기나 표면에서의 겉보기 기공의 모습은 크게 변하지 않는 특성을 보인다.

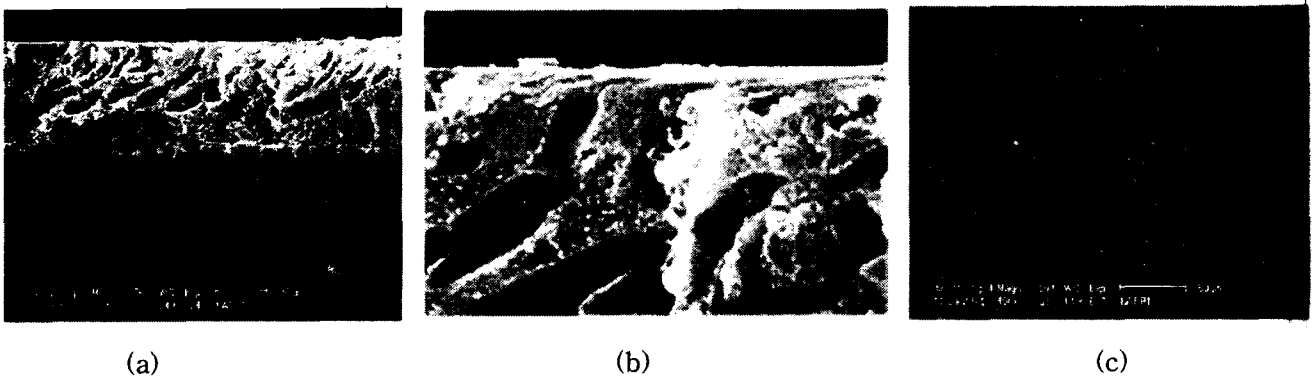


Fig. 2. SEM graphs of a CAY-impregnated polysulfone double-layer film prepared by immersion coagulation (DMF as a casting solution solvent); cross-section (a), magified surface region (b) and top surface (c).

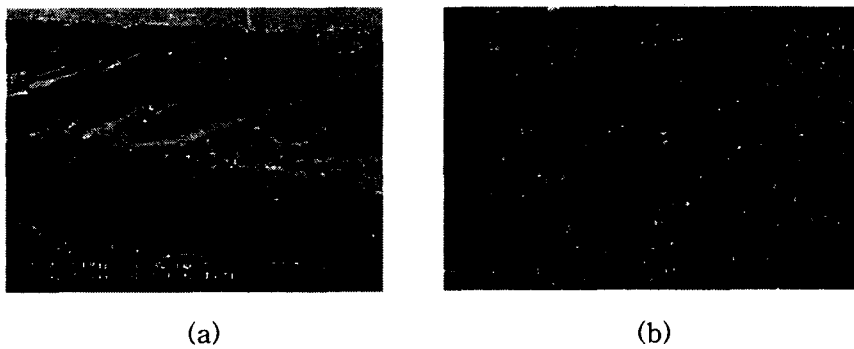


Fig. 3. SEM graphs of a CAY-impregnated polysulfone double-layer film prepared by immersion coagulation (NMP as a casting solution solvent); cross-section(a), and top surface(b).

활성층 제막용액의 용매를 디메틸포름아미드나 n-메틸피롤리돈과 같이 친수성인 용매를 사용하였을 경우 수분에 의한 영향이 크게 작용하여 다양한 형태의 필름 형상을 제조할 수 있는 장점이 있으나 일반적으로 높은 비등점을 소지함으로써, 필름 전체에 치밀도를 증대시키기 위해서는 고온 진공 하에서 고형화시켜야 하는 것이 단점으로 작용한다. 이에 비해 소수성이며 낮은 비등점을 지니는 메틸렌클로라이드를 용매로 사용하였을 경우 대기 조건 하에서 손쉽게 유리화를 통한 활성층의 고형화가 이루어질 수 있다. 활성층 용매로 메틸렌클로라이드를 사용하여 제막된 용액필

를 대기에서 증발시켜 고형화된 필름이 Fig. 4에 보여 진다. 고형화된 CAYS와 폴리설펜 복합체 필름은 고분자로 이루어진 치밀한 구조의 지지층 위에 기공 없이 상대적으로 균일한 구조의 활성층이 자리 잡고 있음을 보인다. 이러한 구조는 고형화 과정에서 용액이 상분리 현상을 수반하지 않고 고분자 농도 증가에 의한 유리화에 의해 고체로 변형되었음을 확인시켜 준다. 특히, 활성층 표면의 경우 친수성 용매를 사용하여 비용매인 물에 침지시켜 제조된 필름의 표면 형상의 매끈한 특성과 구별되어 표면의 표면 거칠기가 뚜렷하게 증가하였음을 나타내고 있다. 이러한 형상은 용매의 증발에 의해 급격히 필름 내부로 침잠하는 폴리설펜에 비해 무기섬광체의 용매에 대한 비용해성 또는 열역학적 비호환성으로 인한 섬광체의 상대적 움직임의 저하에 의해 나타나게 된다. 이러한 표면거칠의 증대는 무기섬광체의 필름에서의 함량에 함께 증가하게 됨을 보인다.

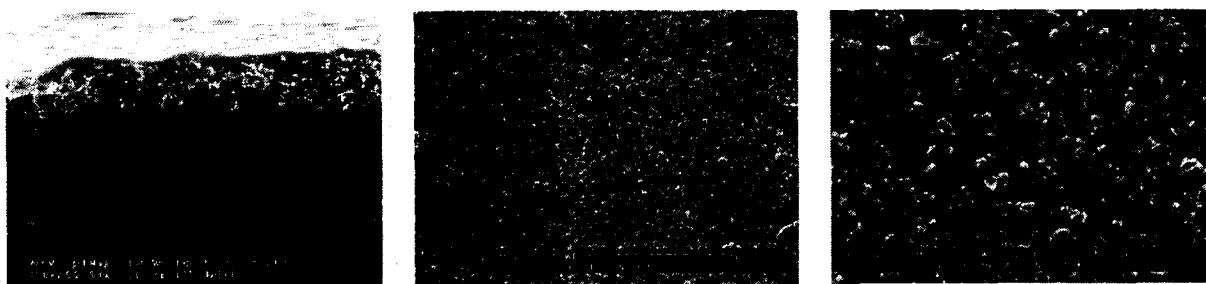


Fig. 4. SEM graphs of a CAY-impregnated polysulfone double-layer film prepared by evaporation coagulation (MC as a casting solution solvent); cross-section (left), top surface (middle) and magnified top surface (right).

제조된 고분자 복합체의 탐지 특성을 평가하기 위해 저준위 알파/베타 계수기를 이용하여 복합체에 도포된 방사성핵종의 에너지를 정량하였다. Table 2에 보이는 바와 같이 디메틸포름아미드를 이용하여 물속조에 침지시켜 상반전 공정을 거쳐 제조된 필름과 메틸렌클로라이드의 증발을 통해 제조된 막의 경우 비슷한 탐지 특성을 소지하고 있음을 보였다. 이러한 탐지 특성은 오염지역에서의 채취 과정을 포함하지 않은 것으로 실제 채취 과정에서 복합체에 흡착하는 오염물의 양에 따라 달라질 수 있다. 특히, 기공도가 높은 복합체의 탐지특성은 실제 측정에서 섬광 소멸효과에 따른 효율 감소가 예상되며 이에 대해서는 계속 연구를 수행할 예정이다.

Table 2. Radionuclide detection of CAYS-impregnated membranes

Second casting solution	Coagulation method	CPM
PSF/DMF/CAYS	water	223.8
PSF/MC/CAYS	evaporation	230.4

4. 결론

무기 섬광체인 CAYS가 함침된 폴리설폰 용액을 고형화시킴으로써 방사성 핵종의 탐지 능력을 지닌 고분자 측정 복합체를 제조하였다. 두 차례의 제막 과정을 거쳐 제조된 복합 필름은 뚜렷하게 구분되고 완전히 결합된 2중구조를 지니며, 막에 기계적 안정성을 부여하는 치밀한 구조의 순수 고분자 지지체와 방사능 측정 CAYS가 함침된 방사성핵종 탐지지역으로 구성되었다. 두 지역 사이의 완전한 결합은, 비용매 육조에 침지되어 고형화된 측정 복합막에서, 연결 부분에 나타나는 고분자 용액의 액체-액체 상분리를 포함하며 고형화된 스폰지 형태의 형상에서 확인되었다. 2차 제막 용액의 고형화 경로에 따라 다공성 구조 또는 치밀한 구조로 구분될 수 있으며, 방사능 오염도를 평가하는데 신뢰할 수 있는 탐지 특성을 보였다. 용매를 증발시켜 유리화를 통해 고형화시켜 제조된 필름은 물에 침지되어 형성된 필름에 비해 섬광소멸효과가 적게 나타났으며, 이는 필름 내부에 형성된 기공 형상의 차이에 관련된 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. U.S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Safety Surveys at Medical Institutions", Washington DC, NRC Regulatory Guide 8. 23, Rev. 1, January 1981.
2. R. C. Klein, L. Linins, and E. L. Gershey, "Detecting removable surface contamination", Health Phys. Soc., 62, 186 (1992).
3. S.W. Wunderly and J.F. Quint, US Patent 4,916,320, April 10 (1990).
4. K. A. Schellenberg, US Patent 4,562,158, December 31 (1985).
5. L. F. Costa, D. C. Harrington, and R. S. Miller, US Patent 4,692,266, September 8 (1987).
6. C. G. Potter and G. T. Warner, "Scintillation counting of harvested biological samples with low energy beta emitters, using solid scintillant filters", In H. Ross, J.E. Noakes, and J.D. Spaulding (Eds.), Liquid Scintillating Counting and Organic Scintillators, Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, 1991.
7. M. J. Han, P. M. Bummer, and M. Jay, "Solid scintillation proximity membranes I. Characterization of polysulfone-inorganic fluor morphologies precipitated from NMP solutions", J. Membrane Sci., 140, 235 (1998).
8. M. J. Han, P. M. Bummer, and M. Jay, "Solid scintillation proximity membranes. II. Use in wipe test assays for radioactive contamination", J. Membrane Sci., 148, 223 (1998).
9. 이근우, 서범경, 박진호, 남석태, 한명진, Membrane Journal, 12(4), 240-246 (2002).