

<해설>

원자력공업에 있어서 합성수지의 이용

이 덕 원

한국 원자력 연구소

접수 : 1978. 3. 2

급격한 공업발전에 수반되는 전력의 수요는 수력, 화력발전만으로는 자연이용도에 낮은 경제성과 자원의 고갈로 말미암아 이를 충족시킬 수 없으므로 원자력발전은 지난 수년 이후 그 중요성이 점점 커지고 있다. 이 원자력발전 사업의 계획(prognosis)¹⁾을 보면 1980년대가 되면 원자력 발전량이 전 전력생산의 20-30%를 차지한다고 한다. 이 때 생산되는 전력과 더불어 생성되는 방사성 폐기물에 관한 경제적인 처리방법과 발전소의 건립에 관한 특수자재 즉, α, β, γ 혹은 중성자선 등에 견딜 수 있는 건립자재 등 해결되어야 할 많은 문제점을 갖고 있다. 그러므로 다음과 같이 원자력발전소의 한 건립자재로서 합성수지의 이용과 사용범위에 관하여 생각해 보고자 한다.

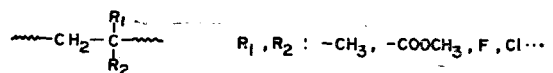
합성수지는 지난 십여년동안의 급격한 발전을 통하여 중요한 공업자재로 알려져 있다. 이것은 합성수지가 갖고 있는 특성이 공강건립과 시설자재로서 금속이나 광물질 보다 우수하여서가 아니고, 공업발전과 더불어 합성수지의 급격한 발전으로 말미암은 수지의 개질과 경제성에 기인한 것이다. 이것의 장점으로는 손쉽게 성형할 수 있다는 경제성을 들 수가 있다. 그 이외에 무게가 가벼우고, 부식에 대해 잘 견디는 점이라든가 높은 열적 전기적인 절연능력과, 건축자재로서의 중요한 면인 기계적인 또 음향적인 진동에 대한 damping 효과 등을 들 수가 있다. 이와 반면에 금속에 비하여 강도가 약하다던가 하중을 가하였을 경우 변형이 일어난다는 것과 열과 노화에 약한 점 등을 들 수가 있다. 그럼에도 불구하고 합성수지는 원자력공업에서 동위원소 실험실에서부터 원자로에 이르기까지 또 방사성 물질의 packing, storage 처리 또 발전소 내부 건축물, 발전소원들의 곁에 있는 특수작업복, 장갑등과 계기 등에 합성수지를 빼어 놓고는 생각할 수 없을 정도로 많이 사용

되고 있다. 이것은 합성수지가 갖고 있는 특성 즉 가볍고, 표면이 매끈하며, 기공이 없으며, 비교적 안전한 표면과 흡수용량(absorptions capacity)이 적어 쉽게 오염제거(decontamination*) 할 수 있는 점 등을 들 수가 있다.

그러나 합성수지는 다른 금속이나 광물질에 비하여 방사선에 민감하다는 치명적인 단점이 있다. 에너지가 비교적 적은 전자파(electromagnetic ray)인 IR, UV, 가시광선 범위에서는 합성수지는 이 수지 자체의 원자배열에 따라서 선택적인 흡수가 일어나나, 에너지가 큰 α -ray와 중성자 선은 받으면 이 합성수지분자 즉 고분자사슬(polymer chain) 구조에 변화를 주게 된다. 즉 이 때 고분자 사슬이 절단되거나(degradation), 사슬과 사슬 사이가 이어지는 가교반응(crosslinking)이 일어난다. 이 때 고분자 사슬이 절단되느냐 혹은 가교가 일어나느냐에 따라서 합성수지의 물리적 화학적 성질이 각각 저하 혹은 향상되게 된다. 이 두 가지 현상은 합성수지의 구조(종류)와 방사선 흡수선량 또 공기(산소)의 존재여하에 따라서 다르다. 이 때 일반적으로 산소의 영향이 클수록, 또 방사선 흡수선량이 많을수록, 이에 따라 절단이 많이 일어난다. 예를 들어 일부 thermoplastic은 방사선 흡수선량이 4×10^4 rad(1rad=100 erg/g) 정도에서도 현저한 degradation을 볼 수 있다. 이 외에도 합성수지의 사슬구조에 따라서 절단형(degradation type)과 가교형(crosslinking type)으로 나눌 수 있는데 예를 들면 vinyl polymer에서 quaternary C-atom이 있는 고분자 사슬은 방사선을 받을 경우 절단이 일어난다^{2,3,4)}.

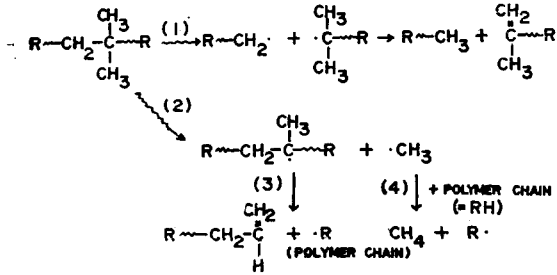
즉 방사선에 의하여 생긴 radical들이 서로 재결합되어 가교가 일어나는데 다음과 같은 단량체 단위를 갖고 있는 고분자 사슬에서는(quaternary C-atom) radical

*Contaminat'oi : 방사능물질로 말미암은 표면의 오염
Decontaminat'oi : 이 오염물질의 제거



의 재결합이 입체적 방해를 받아 가교가 어렵게 되어 이 때 절단이 일어난다.

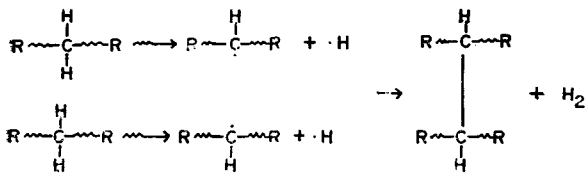
절단형의 대표적인 type 으로 polyisobutylene 을 들 수가 있는데 이 때 그 반응기구는 다음과 같다.



즉 주 사슬이 끊어지는 경우 반응기구는 (1)과 같은 두 개의 macro radical 이 생기고 이들은 계속 disproportionation 으로 인하여 안전한 두 개의 macromolecule 이 생성된다. 또 이 때 가지사슬(side chain)이 끊어지는 경우 반응기구 (2)와 같이 macro radical 과 저분자물질의 radical 이 생성되는데 이 macro radical 은 곧 반응되어 안전한 macromolecule 로 된다(3). 이것과 동시에 저분자량의 radical 은 비교적 수명이 긴 기체상태로서 조사가 끝난 후에도 그 반응(4)은 계속 천천히 종결됨을 알 수 있다. 즉 다시 말해서 절단의 결과로 고분자사슬이 끊어져 사슬의 길이가 짧아짐으로서 분자량의 감소를 가져오며, 그 결과 수지의 물리적 성질을 저하시킨다. 즉 수지는 brittle 혹은 crumble한 고체상태에서 상태로 되며 심지어 polyisobutylene 의 경우에는 고점도 상태의 액체로 변한다.

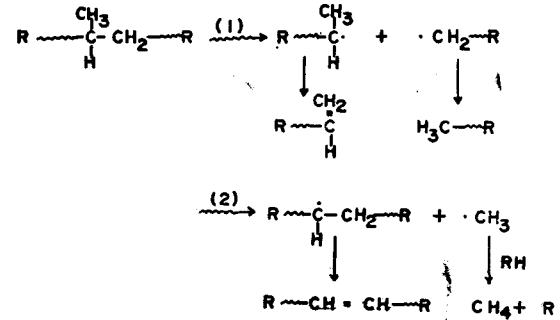
또 이 때 생성된 기체상태의 저분자량의 물질은 내부 압력(internal stress)의 원인이 되어 금이가는 현상을 (craze) 초래하게 된다. 예를 들어 polymethacrylate 나 polyterafluorethylene 등의 수지에서 조사 후에 toughness가 현저히 떨어지는 현상을 볼 수 있다.

그와 반면에 R₁ 과 R₂ 를 H로 바꾸었을 경우 즉 polyethylene 의 경우에 가교반응이 절대적이다. 그 반응기구를 살펴 보면 다음과 같다.



그러나 polyethylene 사슬에는 -CH₂-만이 존재하는 것이 아니고 상당량의 -CH₃(제조방법에 따라 그 함량이 다르나 저밀도 polyethylen: 25-35CH₃/1,000 C-atom) 와 소량의 ethyl, n-butyl side chain 이 존재한다. 이

경우에 이러한 side chain 이 존재함으로써 절단이 일어나는데 그 반응기구를 대표적으로 methyl 기의 경우를 들어 보려한다.



이러한 반응기구의 결과로서 저밀도 polyethylen 을 조사시켰을 경우에 그 사슬에서 절단분리되는 저분자량 물질로서 (Volum%), H₂(94.3), CH₄(0.3) C₂H₄(0.4), C₂H₆(2.5), C₃H₈(0.2), n-C₄H₁₀(1.3), Pentan(0.3), Hexan(0.3) 등이 생성된다. 이 이외에도 조사된 polyethylene 의 IR spectrum 을 관찰해 보면 vinylen group (-CH₂-CH=CH-CH₂-), conjugated dien (-CH₂-CH=CH-CH=CH-CH₂-) vinylen 기 (-CH₂-CH=CH₂) 등의 피크를 볼 수가 있으며 이 반응은 매우 복잡하고 다양하게 일어남을 짐작할 수 있다. 가교반응으로 말미암아 3차원적인 망상구조가 생성되며 이에 따라 분자량은 급격히 증가되며 이 때 가교반응은 방사선 흡수 선량에 비례한다. 가교되는 정도에 따라서 용매의 용해도는 감소되며, 용융점이 높아지며(대부분의 경우 녹는 현상을 거치지 않고 분해되어 버린다), 내열, 항력, 내충격, 변형강도(shear strength)는 이에 따라 급격히 증가되며 신장력은 그와 반비례로 감소된다.

그 이외에 고분자의 방사능에 대한 영향은 위에서 말한 사슬의 치환기의 수 뿐만이 아니라 구조에도 큰 영향을 볼 수 있다. 즉 예를 들어 polyethylene 은 energy absorption 이 50 eV 정도에서 이미 가교가 일어나나 polystyrene 의 경우 2000 eV 정도나 된다. 이는 polyethylene 에서 각각 두번째의 H 를 phenyl 로 바꾸므로써 energy 의 비편재(delocalisation)가 phenyl group 을 통하여 번짐에 기인된다.

다음 표 1은 보통 다량으로 사용되는 합성수지의 내방사선에 관한 값으로서⁵⁾ 물리적 성질이 처음 값에 반이 되는 흡수선량(half value dose=HVD)을 나타냈다. 즉 이 값이 클수록 방사선에 견디는 고분자물질이다.

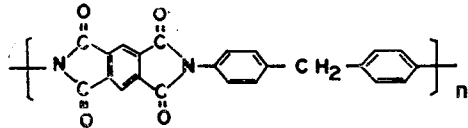
표 1에서 보는 바와 같이 고분자물질의 종류에 따라서 이 HVD 가 1 Mrad 에서부터 100 Mrad 이상이 될 수 있고 thermoplastic 이면서도 polyvinylcarbazol 이

표 1. 흔히 사용되는 합성수지와 HVD와의 관계⁵⁾

Polymer	HVD high dose rate >100Mrad/h
polytetrafluoroethylene	0.3
ethylcellulose	2
Polymethylmethacrylate	5
Polycaprolactam	5
Celluloseacetate	7
Polypropylene	25
Polyvinylchloride	40
Polyethylenterephthalate	100
Phenol formaldehyde resin	100
Polyvinyl carbazol	>1000
Poly styrene	>1000

나 polystyrene은 그 방향족의 관제로서 HVD는 1000-3000 Mrad 정도에 달한다.

이 이외에도 내방사선 고분자물질로서는 duroplastic epoxy 수지와 polyester 수지를 들 수 있다. 이 수지들은 그 분자구조가 완전히 삼차원적인 망상구조를 이룬 것에 기인된다. 내 방사선의 충전제로서 cellulose 제종의 충전제에 비하여 asbestos나 glas filler가 우수하다. 지난 수년간 aromatic dianhydrid와, di- 혹은 tetra- amine 혹은 diamide 등의 축합반응으로서 생성된 높은 온도와 방사선에 저항성이 있는 우수한 고분자 물질이 많이 알려져 있다. 그 예로서 poly imide, benzimidazole, polyester imide 을 들 수 있으며 흥미있는 예로서 polypyromellitimide⁶⁾으로서 다음과 같은 구조를 갖고 있다.



이 Polypyromellitimide는 dose rate 600 Mrad/hr로서 10,000 Mrad에서도 좋은 기계적인 전기적인 성질을 나타내나 이와 반면에 비교적 내 방사선이 크다고 알려진 polystyrene은 이 흡수선량이 이미 500 Mrad 정도에서 brittle 해지기 시작된다. 위의 methyl-기를 산소로 바꾼 ether 역시 고온(170°C)과 방사선에 저항성 있음이(6000-1000 Mrad) 알려져 있다. 이 외에도 원자로나 raket 전립에 중요한 자재로 많은 polymer가 알려져 있으나, 비밀을 요함으로 이에 관한 가장 새로운

고분자물질개발에 대하여서는 잘 알려지지 않고 있다. 이들 고분자물질들은 위와 같은 장점이 있는 반면에 값이 비싸 경제성이 적으며 성형가공이 어려운 점 등의 단점이 있다. 그러므로 여기에서는 이러한 특수한 수지를 제외한 다량으로 생산가공되는 수지로서 원자력발전소에서 사용할 수 있는 범위내에서만 생각해 보고자 한다.

이미 위에서 언급한 이유로서 합성수지는 방사선부하(radiation load)가 많은 원자로나 가속기에 건립자재로서는 금속이나 ceramic처럼 직접 사용할 수는 없다. 그러나 방사선부하가 적은 부분 특히 측정, 보조계기들의 설비 등에는 합성수지를 제외하고는 생각할 수 없다.

그 사용범위를 종합해 보면 :

1) 오염(Contamination)된 물이나 공기로 인하여 생기는 피해를 막기 위한 방어장치나, 이에 따른 구조 및 보조물, 방사선 원천주위에서 일하는 사람들을 보호하기 위한 장치구조 및 보조물

2) 전기제기와 그의 설비

3) 고진공구조물(High vacuum system) 건립자재

4) 세척-, counter, radiation registration-계기

5) 쉽게 오염제거(decontamination) 할 수 있는 원자력발전소의 건물바닥 및 벽재료

위에서 열거한 바와 같이 원자력발전소와 가속기에서의 합성수지의 이용범위는 광대하므로 그 중 중요한 부분에 있어서만 다음에 설명하고자 한다.

실제 합성수지 이용의 예

1) 방사선 방어

원자력 에너지를 이용하여 전기를 생산함으로써 인류에 공헌함은 물론 그 부산물로서 생겨나는 radio nuclide의 이용은 공업, 농업, 의학면에 크게 기여되고 있다. 그러나 이 때 방사선에 대한 방어(Protection)에 관한 문제가 완전히 해결되지 않는 한 원자력발전은 이용할 수 없음을 당연한 사실이다. 그러한 면에서 이 방사선 방어는 가장 중요한 문제이며 이것을 위한 새로운 물질 개발에 관하여 많은 연구가 되어 왔으며 연구되고 있다.

연구로(Research reactor)에서 흔히 볼 수 있는 예로서, 원자로의 재개측을 필요로 할 때를 위하여 완전 봉쇄하지 않는다. 이때 이 맨홀(manhole) 입구에 젖은 모래를 polyethylene foil로 만든 자루에 넣어 쌓아 놓은 것을 볼 수 있다. 방사선부하가 큰 특히 α-선의 농도가 높은 곳은 납유리로서 방사선을 방어하나 α-나 β-선들은 수mm의 합성수지판에 완전히 흡수되며, 실험실에서 사용되는 장갑통 제조재료로서는 투명한 acrylicglass나 PVC-hard plate 등이 사용된다⁷⁾. 이외 장갑통의 손잡이라던가 기타 부분에 soft-PVC 역시 중요한 가재인 것이다. 또 방어나 계기의 오염제거

(dekontamination)을 쉽게 하며, 비교적 내 방사선이 큰 중요한 수지로서 불포화 polyester 나 epoxy 수지를 들 수 있다. 그 이외에도 PVC 나 polyethylene 은 우수한 합성수지로 알려져 있다. 특히 pipe line 으로서 고밀도 polyethylen 은 3000 rad 정도의 흡수선량에서 거의 수년간 사용하셔도 별로 이상이 없음을 증명되었다. 최근에 방사선폐기물을 넣어 두는 특수한 고밀도의 cross-laminated polyethylene film⁸⁾ 역시 흥미로운 자재이다.

2) Electric 계기와 그의 설치

조정-, 계측-, 측정-, register- 계기 등에 있어서 합성수지는 빼어낼 수 없는 자재로서, 기계적인 강도, 좋은 전기적 성질 및 습기와 기체 등에 대한 stability 가 우수해야 함으로 여기에는 acrylgas, vinylchloride-, vinylactate 공중합체 등이 사용된다.

3) 그 진공구조의 전립자재

그 이외에도 가속기용 제작에 FRP 의 일종인 glass-fiber reinforced polyeste 나 epoxy 수지는 중요한 자재이다. 이 때 가속기통은 외부압력에 대한 기계적 강도도 중요하지만 또 높은 진공을 유지하기 위하여 기체의 불투과성이 문제시된다. 그러나 후자의 경우에 합성수지가 갖고 있는 특성은 금속만 못함으로 실제 제작상에서는 통 내부는 austenic steel plate 로 제작하고 그 위에 glassfiber reinforced polyeste 나 epoxy 수지를 피복시켜 기계적인 강도가 우수하고 경계성이 있는 가속기⁹⁾를 제작할 수 있다.

4) 쉽게 오염제거(Decontaminating) 할 수 있는 원자력 발전소의 건물벽과 바닥의 재료

원자력 발전소나 방사화학 실험실 등의 내부건축물 즉 벽이라든가 딥고 다니는 바닥 등은 오염되기 용이하며 이러한 경우에 그 위험도에 달하기 전에 또 달한 후에도 오염제거 작업이 쉽게 완전히 실행되어야 한다. 이 때 이 자재가 갖추어져야 할 중요한 특성은 표면이 내화성이어야 하며 기공(porosity)이 극히 적어야 하며 매끈하여 쉽게 닦아낼 수 있어야 한다. 이 때 내화성이 우수하지 못하면 어느 기간동안 사용 후 울퉁불퉁하게 되며 또 brittle 해진다. 그 결과 이러한 표면은 오염제거가 어렵게 된다. 또 기공도 역시 중요한 요소로서 일단 기공속으로 스며들어난 오염물질은 닦아낼 수 없으므로 완전히 그 자체를 대치해야 하며 이 오염된 물질들의 처리, 보관 역시 큰 경제적인 문제성을 지니고 있다.

전립자재로서 여러 합성수지의 오염제거 실험결과 polyurethane(용매가 포함되어 있지 않은)과 epoxy 수

지가¹⁰⁾ 가장 우수함이 알려져 있다. 이러한 수지들을 바닥 혹은 벽표면에 칠을 함으로서 이 표면을 쉽게 오염제거 할 수 있음은 물론, 기계적인 강도와(특히 딥고 다니는 바닥은 가장 중요한 요소이다) 수분에 대한 저항성 등을 높일수 있다. 또 칠이 사닌 즉 바닥에 판을 깔 경우에 PVC-material 이 가장 적당한 재질로 알려져 있다. 이는 쉽게 오염제거될 수 있을 뿐만 아니라, 쉽게 heat sealing 을 할 수 있어 판과 판 사이를 완전히 밀폐할 수 있음이다. 이 때 PVC 에 혼합된 충전제 및 색소와 가소제 등의 종류와 양에 영향이 있다. 이 이외에도 synthetic 혹은 nature rubber material 을 사용될 수 있다. 이는 높은 내화학적 및 내구성, 미끄러지지 않는다는면 딥고 다니는 바닥으로서 중요한 점 이외에도 많은 양의 충전제(40% 정도까지)를 사용할 수 있는 등의 장점이 있다. 그러나 rubber material 이 위와 같은 장점이 있음에도 불구하고 실제 PVC 를 더 많이 사용하고 있다. 이것은 PVC 를 사용하였을 때의 단점인 화재시 부식의 원인이 되는 기체가 발생(HCl-gas)되거나 rubber-material 에 비하여 오염제거가 쉽다는 결정적인 장점과 값이 싼 것이 주 원인이라 하겠다.

참 고 문 헌

- 1) Michaelis, H. Euratom 6 (1967) No. 2, 40/44
- 2) Schnabel W. Naturwissenschaft 53 (1966) No. 7, 166/71
- 3) Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers London Pergamon Press 1963
- 4) Chapiro Radiation Chemistry of polymeric Systems, New York/London, John Wiley & Sons 1962
- 5) Bopp C.D. and Sisman O. Nucleonics 13 (1955) No. 7, 51 ASTM Special Technical Publication No. 208 (1957) 119/129
- 6) Sroog C.E. et al J. Polymer Sci. (1965) A3 1373
- 7) Farbwerke Hoechst Hoechst AG
- 8) Van Leer Group of Companies (Belgium)
- 9) Ciba AG Schweiz
- 10) Farben Krauth Darmstadt Germany