

〈해 설〉

방사선화학의 공업적 이용

노 영 창
(한국원자력연구소)

1. 서 론

1952년 Charlesby가 방사선에 의해서 polyethylene이 가교(crosslinking) 된다는 사실을 확인한 이후, 방사선화학을 적극적으로 이용하는 연구 개발 및 실용화가 활발하게 전개되었다. 현재는 우리 주위에서도 방사선을 이용한 가공품도 볼 수 있게 되었다.

방사선을 응용하여 가공에 이용되는 방사선 선원 으로서는 Co-60 γ 선이나 전자선이 주로 사용되었으나, 전자선이 γ 선에 비하여 에너지 효율이 높고 고선량률을 용이하게 얻을 수 있어서 전자선가속기 이용도 급격히 확대되고 있다[1-4].

방사선화학을 이용한 산업분야는 주로 고분자화학 분야에서 활발한 편이다. 방사선조사에 의한 고분자 재료의 개질법은 방사선으로 고체중이나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으킬 수 있는 특징이 있고 촉매를 사용하지 않음으로써 생성물이 촉매에 오염될 염려가 없기 때문에 다방면에 이용되고 있다. 방사선에 의한 고분자가교 및 분해, 도료의 경화, 방사선 멸균 등이 산업적으로 크게 이용되고 있으며 서방성의약품(slow release drug), 분리기능재료, 환경보존 등에 대한 연구도 활발하다. 본 고에서는 방사선 선원, 방사선 화학반응 및 방사선 화학공업에 대한 현황을 기술하고자 한다.

2. 선원 및 방사선 작용

방사선화학에서 이용하는 방사선은 천연 또는 인공 방사선물질(원소)에서 방출되는 γ 선, 하전입자(전자, 이온)를 전자기적으로 가속한 고에너지 방사선 또는 하전입자의 충돌로 인하여 2차적으로 방사선 되는 X-선 등으로 분류될 수 있다. γ 선원으로서 실용화되어 있는 것은 Co-60과 Cs-137의 밀봉선원이 일반적이다. Table 1에 Co-60, Cs-137의 반감기 및 방사선 에너지를 표시하였고 이들의 붕괴기구를 Fig. 1에 표시하였다. 하전입자(전자)의 가속기는 가속전압의 발생방식에 따라 Van de Graaff형, Dynamitron형, Cockcroft-Walton형 등으로 분류될 수 있다. 이들의 특징을 Table 2에 표시하였다. γ 선이나 X-선 등의 전자파는 $e^{-\mu x}$ (μ 는 물질의 감쇄정수, x 는 입사점에서 거리)에 따라서 감소하지만 그

투과력은 매우 크다. 반면 전자선은 투과력은 매우 낮지만 에너지 흡수량은 매우 크다. Fig. 2는 전자선가속기의 각 에너지에 대하여 두께의 흡수선량분포(depth-dose curve)[5]를 비중 1인 물에 대하여 표시한 것이다. 즉 흡수선량이 최대치가 되는 값을 100%로 하여 상대선량을 나타낸 것이다. 피조사물의 표면 가까이에서는 선량은 아주 적고 어느 정도 깊은 곳에서는 최대선량이 된다. 두께가 아주 깊은 곳에서의 선량은 급격히 감소하게 되어 이 부분은 고분자개질(modification) 및 반응 등이 충분치 못하게

된다. 일반적으로 최대선량이 60% 정도 이상이 얻어질 수 있는 가속전압으로 조사되도록 하는 것이 보편적이다. 즉 피조사물의 두께에 따라서 전자선가속기의 용량(전압)을 선택할 필요가 있다.

Table 1. Characteristics of Co-60, Cs-137

Nuclide	Half life	Energy of radiation	Rhm value
Co-60	5.27 year	1.33, 1.17 MeV (γ)	1.32
Cs-137	30 year	0.662 MeV (γ)	0.35

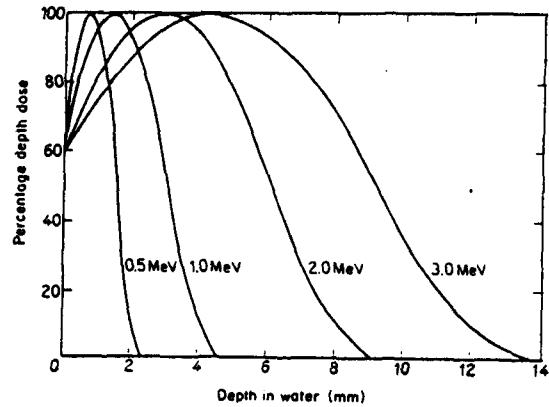


Fig. 2. Percentage Depth Dose in Water for High-Energy Electrons

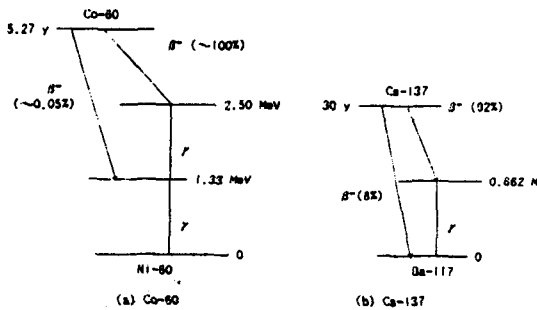


Fig. 2. Disintegration Diagram of Co-60 and Cs-137

3. 방사선가공 기술의 특징

방사선을 어떤 물질에 조사시키면 높은 방사선 에너지에 의해서 물질을 여기 (excitation) 또는 이온화시킨다. 화학반응의 중심역할을 하는 활성종(active species)은 여기 분자의 분해에 의해서 생성된다. 여기 분자의 분해활성화 에너지는 '0'에 가깝기 때문에 저온에서도 분해반응이 용이하게 일어난다. 초기과

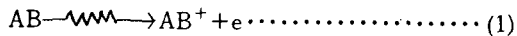
Table 2. Performance of Electron Accelerators

Type of accelerator	Voltage (MV)	Current (mA)	Output (kW)
Van de Graaff	~3	0.2~1.0	~3
Cockcroft-Walton	~3	1~10	~30
Dynamitron (Improved model of Cockcroft-Walton's type)	0.5~4.5	10~100	~150
Resonant transformer	1~2	~60	~120
Electron linear accelerator	~10	~0.4	~4
Oil-immersed transformer	~1	~100	~100
Insulated core transformer	0.2~0.75	20~200	~100
Linear filament type accelerator	0.2	~	-
Cold-electrode type accelerator	0.2	~	-

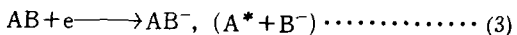
정 다음에 일어나는 반응은 주로 이온이나 라디칼 기구인데, 이것은 열이나 촉매에 의해서도 가능하기 때문에 방사선법의 특징이라고 말할 수 있는 것은 활성종의 생성과정 즉 반응의 개시에 있다. 특히 광범위한 온도범위 안에서 촉매의 첨가없이 반응개시가 가능하고, γ선의 경우 투과력이 커서 고체상태에서도 균일한 반응을 시킬 수 있다[6, 7]. 또한 상온에서도 반응이 가능하고, 전자선법의 경우 에너지이용 효율이 높기 때문에 종래의 열에 의한 반응법보다 에너지 소비량을 현저하게 줄일 수 있다. 또한 가지 특징으로서는 유해한 첨가물을 필요로 하지 않는 반응이기 때문에 잔류 독성물질이 없다. 종래 의료가구의 멸균법으로 ethylene oxide 가스가 사용되지만 가스가 의료용구에 잔류할 가능성이 있어서 그 유해성이 문제가 되고 있다. 식품보존기간의 연장, 방역처리도 화학약품에 의해서 수행되고 있지만 똑같이 약품의 잔류가 문제가 된다. 방사선법을 이용함으로써 이러한 문제를 피할 수 있다.

4. 방사선화학 반응의 개요

방사선이 물질층을 통과할 때 그 물질과의 상호작용으로 방사선 에너지는 흡수되지만 에너지를 받은 물질은 여기, 이온화 및 진동을 일으킨다. 이 중에서 여기와 이온화가 직접 화학반응에 관여한다. 또 방사선 조사에 의해서 온도상승을 가져오기도 하지만 이것은 간접적으로 화학반응에 영향을 준다. 물질 AB의 이온화 및 여기는 다음과 같이 표시할 수 있다 [8-11].

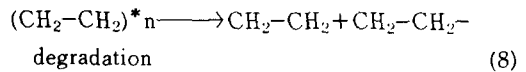
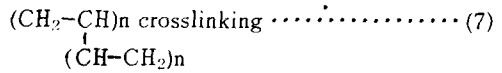
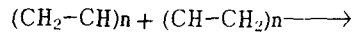
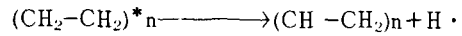
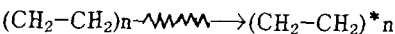


(1)에서 방출된 전자는 중성분자의 AB에 부가하든가 AB⁺와 재결합한다.



(2)와 (4)에서 생성한 여기분자는 해리하여 2개의 라디칼이 생성한다. $AB^* \longrightarrow A \cdot + B \cdot$

이와 같이 생성한 라디칼이 화학반응을 일으키고, 고분자의 경우는 가교나 분해를 일으키게 된다. 폴리에틸렌을 예로 들어 기술하면 아래와 같이 여기, 분해, 가교가 일어난다.



고분자재료에 방사선을 조사하면 분자간 가교, 분자쇄의 절단 등의 변화를 가져오지만 이것이 단독으로 일어나는 것이 아니고 두가지가 병행하여 일어난다. 그러나 고분자의 종류, 조사시 환경조건에 따라서 어느 한 쪽이 우선적으로 일어나서 결과적으로 분자량 증대, 3차원 망상구조(crosslinked network)가 되는 가교형 고분자와 분자량이 저하하게 되는 분해형 고분자가 있다. 방사선에 의해서 고분자가 가교 또는 분해중 어느 쪽이 우선하여 일어나는지는 아래와 같이 고분자의 분자구조를 통하여 예측할 수 있다.
 ○(CH₂-CHR)_n의 구조는 가교가 우선
 ○(CH₂-CR₁R₂)_n의 구조는 분해가 우선
 ○분자중에 C-O가 반복되는 구조는 분해가 우선
 ○폴리스틸렌과 같이 방향족인 구조를 가진 것은 방사선에 안정

5. 방사선화학의 공업적이용

방사선을 이용하여 폴리에틸렌 가교의 공업화를 시발로 고분자재료 개발에 폭넓게 이용되고 있으며, 첨단소재개발, 환경오염처리, 자기테이프 제조에도 응용되고 있다. 방사선이용분야 중에서 중요한 방사선 가공기술에 대하여 소개하고자 한다.

5.1. 전선피복재의 가교

방사선화학 작용을 이용하여 전선의 피복재료인 폴리에틸렌이나 PVC 등에 가교시킴으로서 이들 고분자의 내열성, 내약품성 및 내마모성 등을 개량시킬 수 있다[13-15]. 전자선가속기를 이용하여 전선 피복재료를 가교시켜 만든 가교전선은 주로 내열성이 요구되는 전자기기, 자동차, 항공기, 가정용 전기제품 등에 폭넓게 사용되고 있다. 전선피복재의 가교율을 높이기 위해서는 가교제 (crosslinking

agent)를 고분자 소재에 소량 첨가하여 가교시키는 방법이 널리 통용되고 있다. 미국, 일본 등의 선진국 및 한국(금성전선주식회사)에서 전자선가속기를 사용하여 가교전선을 생산하고 있다.

5.2. 고무의 가교

타이어는 inner liner 등 각종 부품의 고무 sheet를 중첩한 것을 압축공기로 부풀린 다음 가황시켜 만든다. 타이어를 제조할 때 고무 sheet를 전자선으로 약간 가교하여 취급시에 변형되지 않도록 하고 최종적으로 가황처리하면 고무의 green strength가 높아지게 되고, 천연고무의 사용량을 줄일 수 있으며 칫수 안정성이 좋을 뿐만 아니라 inner liner의 두께를 두껍게 할 필요가 없어서 재료비를 절감할 수 있는 장점이 있다[16]. 이 기술은 미국의 Goodyear Tire and Rubber 사, Firestone 사에서 개발되어 공업화되었고 국내 타이어 회사에서도 가속기를 도입하여 이 기술을 타이어 생산에 적용시키는 과정에 있다.

5.3. 열수축성 재료

방사선가교한 폴리에틸렌은 고무와 유사한 구조를 갖고 있지만 유리전이온도가 상온보다 높기 때문에 고무탄성을 나타내지 않는다. 이것을 융점 이상으로 연신한 후 온도를 낮추어 고화시켜 만든 재료를 사용시에 융점 이상으로 재가열 하면 가교구조에 의해서 고무와 같은 탄성을 나타내고 연신전의 상태로 수축한다. 이 원리(기억효과)를 이용하여 열수축재료가 상업화 되었다[17]. 미국의 W.R. Grace 사, Ray Chem 사 등에서 전선 및 통신케이블의 절연보호, 파이프의 부식방지 및 전기전자부품의 포장용으로 생산중에 있으며 국내에서도 금성전선(주)에서 열수축성 튜브가 생산되고 있다.

5.4. 발포폴리에틸렌

폴리에틸렌에 발포제를 혼련(blending)한 다음 sheet 또는 튜브상으로 성형한 것을 전자선으로 가교시킨다. 이것을 가열하여 폴리에틸렌을 용융시켜 발포시킨다. 폴리에틸렌을 적당히 가교시켜 줌으로써 발포시에 기포를 안정화시킬 수 있고 발포 최적온도 범위를 넓힐 수 있는 장점이 있다[18]. 일본, 호주 등에서 상업적으로 이용되고 있다.

5.5. 도장의 경화

철판, 시멘트기와, 석고타일 등을 도장처리하여 경화할 때 전자선가속기가 사용되고 있고, 최근에는 floppy disk 제조(자기도료의 경화), 인쇄배선기판의 회로형성 등에 이용되고 있어서 앞으로 적용범위가 확대될 전망이다[19]. 전자선 경화법의 응용이 진전되고 있는 이유는 자기차폐용 가속기가 개발됨에 따라서 설치가 용이해 졌고 소요에너지가 열에 의한 방법보다 1/10 이하이고, 상온경화가 가능하기 때문에 플라스틱과 같이 내열성이 낮은 재료에도 적용이 가능할 뿐만 아니라 광택, 고경도, 내구성 등이 우수한 제품을 얻을 수 있기 때문이다. 그러나 전자선 경화법에서는 일반적으로 사용수지가 라디칼 중합성이기 때문에 산소에 의한 경화저해가 있어서 수지종류가 한정되는 불리한 면도 있다. 따라서 산소의 영향을 받지 않는 이온중합의 이용이나 새로운 반응성 올리고머(oligomer) 연구도 진행되고 있다.

5.6. 전지용 격막

전통적으로 알칼리전지의 격막으로 셀룰로오스가 이용되어 왔으나 내구성에 문제가 있는 것으로 밝혀져 미국, 일본에서는 전자선가속기를 이용하여 acrylic acid를 폴리에틸렌 필름에 방사선 그라프트시켜 이것을 셀룰로오스 대용으로 사용하고 있다. acrylic acid로 그라프트된 폴리에틸렌 격막의 장점은 셀룰로오스막에 비하여 내구성이 우수하고, 박막화가 가능할 뿐만 아니라 전기저항의 제어가 용이한 특징이 있다. 알칼리 수용액을 전해액으로 하면 1차 및 2차 전지의 격막으로 사용할 수 있다.

5.7. 불소수지의 분말화

불소수지는 내열성 및 내약품성이 아주 우수하여 공업재료로 다량 사용되고 있다. 그러나 불소수지는 가공성이 좋지 않아서 가공중에 다량의 scrap이 파생되게 된다. 이러한 불소수지 scrap에 방사선을 조사하면 불소수지가 방사선에 매우 쉽게 분해되기 때문에 용이하게 불소수지 scrap를 미분쇄 할 수 있다. 이렇게 하여 얻은 미분말 불소수지는 윤활제, 윤활향상제, 이형제 및 잉크 등의 첨가제로 사용되고 있다.

5.8. 의료용 멸균

의료품의 멸균은 세계 각국에서 실용화되고 있는 분야이다. 최근 ethylene oxide 가스의 환경농도 규제가 엄격해짐에 따라 가스멸균에서 방사선멸균으로 전환되고 있는 추세이다[20]. 방사선 멸균은 상온에서 포장한 상태로 멸균할 수 있고 잔류 독성물질을 고려할 필요가 없는 특징을 갖고 있다. 방사선멸균에 사용되는 방사선 선원으로는 γ 선이 투과력이 강하여 일반적으로 사용되고 있지만 최근 의약품 등의 멸균에는 전자선도 이용되고 있다.

5.9. 생물활성물질의 고정화

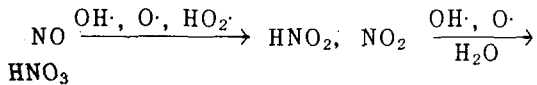
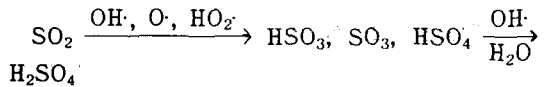
효소 또는 미생물 등의 생물활성체의 산업적 이용은 근년 식품공업, 약품공업, 의료분야에서 발전되고 있다. 그 이유는 생물활성체를 고분자 등의 기재(담체)와 결합 또는 고정화하는 기술이 발달함에 따라서 생물활성체가 물리적, 화학적으로 안정화하고, 고정화한 재료의 형상이나 구조를 자유자재로 변경시켜 사용할 수 있기 때문이다. 방사선 중합을 이용하여 고분자와 생물활성체를 유효하게 고정화시키는 기술이 개발되었다. 이 방법의 특징은 저온에서 고정화하기 때문에 생물활성체의 활성을 손상시키지 않고 고정화할 수 있으며, 담체의 표면부와 내부의 고정화 비율을 조절할 수 있고 담체의 종류와 재질이 풍부하고 자유자재로 선택할 수 있는 특징이 있다. 방사선에 의한 생물활성물질의 고정화는 Fig. 3에서와 같이 방사선그래프트한 다음 생물활성물질을 고정화시키는 방법(1)과 생물활성물질과 단량체를 혼합한 다음 방사선중합하여 생물활성물질을 고정화시키는 방법(2)으로 분류된다. [21]

5.10. 분리기능성 고분자 재료

방사선 그래프트 중합법을 응용하여 기존의 섬유상 또는 막상 고분자 기재에 친수기(hydrophilic group)나 착형성기(complexing group)를 도입하여 해수나 수용액 중에서 희소금속이온의 선택분리, 유해금속 이온의 제거, 대기중 유해성분의 흡착분리 및 물-알칼에서 물의 분리 연구가 활발하다. 수중에 용존되고 있는 금속이온을 분리, 포집하기 위해서는 대상 금속과 착체형성(complex)과 같은 방법으로 선택적으로 상호작용할 수 있는 관능기를 도입할 필요가 있다. 관능기(functional group) 도입은 관능기를 가진 단량체를 고분자 기재에 방사선 그래프트 중합으로 화학결합시킬 수 있다. 해수중에는 우라늄이 해수 1 liter당 약 3 μ g 존재하는 것으로 알려져 있다. 아미드옥심형 포집재(amidexime adsorbent)는 나트륨 등의 알칼리금속, 칼슘과 같은 알칼리토류 금속이 대량으로 공존하고 있는 해수에서 우라늄, 바나듐 등의 유용 금속을 선택적으로 포집 가능한 것으로 알려져 있다[22].

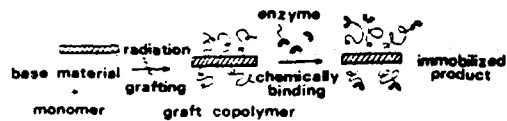
5.11. 배연의 방사선처리

석탄, 석유 등의 연소배기 가스의 주성분은 질소, 산소 및 수분이고 미량으로 아황산가스와 질소산화물이 혼존된 혼합기체이다. 이러한 배연을 전자선 처리하면 주성분인 질소, 산소 및 수분에 전자선이 흡수되어 방사선화학 반응이 일어나는데, 이 때 주로 OH 라디칼, O 원자 및 HO₂ 라디칼을 생성한다. 이 반응성이 풍부한 라디칼이나 원자가 다음과 같이 반응하여 아황산가스나 질소산화물을 황산이나 질산으로 산화한다.



생성된 황산이나 질산은 mist 상으로 부유하기 때문에 집진기로 제거할 수 있다[23]. 또한 아황산가스나

(1) use of radiation for the chemically binding method



(2) use of radiation for the physically composing method

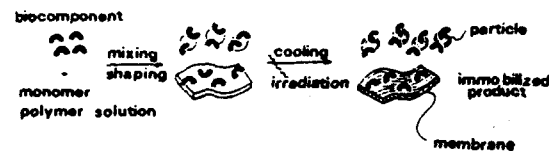


Fig. 3. Use of Radiation for Immobilization

질소산화물에 당량비로 암모니아를 첨가하여 전자선 조사함으로써 상기 화학반응으로 생성한 황산과 질산을 암모니아와 반응시켜 ammonium sulfate나 ammonium nitrate로 제거시킬 수 있다. 미국에서는 상기 기술에 의한 석탄연소 배연을 최대 24,000 N m³/h 처리할 수 있는 pilot plant가 건설되어 성공적으로 시험을 완결하고 현재는 실용화 단계에 있다.

5. 12. 하수침적물 처리

하수를 처리할 때 발생하는 하수침적물을 방사선 (Co-60, 전자선)으로 멸균 처리하여 병원균이나 부패에 의한 악취를 제거하여 퇴비로 사용할 수 있도록 하는 기술이다. 이 방법의 특징은 하수침적물의 살균이 완전하며 작업시나 운송시 안전하고 산성토양 의 중화 및 농작물의 퇴비로 사용이 가능한 점 등이 있다[24].

5. 13. 이온빔(ion beam) 이용기술

전자, 양자, 중성자, He, Ar, Kr, Xe, Ni, Au, C 등을 AVF cyclotron, Tandem, Van de Graaff 가속기를 이용하여 0.025 700 MeV 정도의 운동에너지를 갖도록 가속시킨 입자방사선을 이온빔(ion beam)이라고 말한다. 이온빔의 특징은 이온 원자를 물질에 주입(implant)시킬 수 있고 탄성충돌로 조사 재료의 원자변이를 시킬 수 있으며, 에너지 부여가 예리한 점에 있다. 이온빔 기술을 이용하여 우주용 반도체 소자의 내방사선 평가, 핵융합 재료의 손상 연구, 새로운 세포가공 기술, 금속, 고분자, 세라믹 등에 이온빔 주입에 의한 신기능재료 개발 등에 사용될 전망이다.

6. 결 론

방사선화학 반응은 소재형태 그대로 가공처리가 가능하고 비교적 저온에서 반응이 진행되며 속도조절이 용이하고 촉매잔유물 등의 불순물이 함유되지 않을 뿐 아니라 에너지 절약형이면서 공해가 적어서 선진국에서는 공업적으로 이용이 확대되고 있다. 최근 선진국에서는 내방사선성 극한재료, 바이오센서, 반도체가공, 자성테이프, 서방성의약품 및 폐수처리 등에 많은 연구노력이 집중되고 있다. 현재 우리나라에는 한국원자력연구소에 연구용 전자선가속기 1

기, Co-60 시설 2기가 설치되어 주로 연구용으로 사용되고 있고 금성전선(주) 이외에 6개 회사에 상업용 전자선가속기가 설치되어 전선피복재 가교, 열수축성 튜브, 발포폼, 타이어가교 등의 생산에 이용되고 있다. 또 의료품멸균과 식품저장 목적으로 그린피아(주)에서는 상업용 Co-60를 가동하고 있다. 앞으로도 산업체에서 방사선 가공분야의 시설투자가 활발할 것으로 생각된다. 방사선이용 기술을 첨단제품의 생산에 활용될 수 있도록 정부출연연구소나 기업연구소에서 연구개발 노력이 한층 강화되어야 할 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. K.H. Morganstern, Radiat. Phys. Chem., **18**(1~2), 1 (1981)
2. V. Handlos, Radiat. Phys. Chem., **18**(1 2), 141 (1981)
3. V.M. Markovic, R. Eymery and H.C. Yuan, Radiat. Phys. Chem., **9**, 625 (1977)
4. J.G. Trum and R.J. Vande Graaff, J. Appl. Phys., **19**, 599 (1948)
5. L.H. Gray, J. Chim. Phys., **48**, 172 (1951)
6. J. Silverman, J. Chem. Education, **58**, 168 (1981)
7. J. Silverman, Radiat. Phys. Chem., **14**, 1 (1979)
8. H. Eyring et al., J. Chem. Phys., **4**, 479 (1936)
9. H. Pritchard and H. Skinner, Chem. Revs., **52**, 529 (1953)
10. J.L. Magee and M. Burton, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1965 (1950)
11. M. Burton et al., J. Chem. Phys., **20**, 760 (1952)
12. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A215**, 187 (1952)
13. T.N. Bowmer et al., J. Appl. Polym. Sci., **26**, 3669 (1981)
14. A.A. Miller, Ind. Eng. Chem., **51**, 1271 (1959)
15. W.A. Salmon and L.D. Loan, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 671 (1972)
16. J.D. Munt et al., Radiat. Phys. Chem., **18**, 89 (1981)

17. N. Yoshiga and H. Nakamura, U.S. Pat. 4, 247, 663 (1981)
18. 相良, Plastic, **25**(5), 63 (1975)
19. Fujioka et al., Radiat. Phys. Chem., **22**, 795 (1983)
20. P. Icre et al., Rev. Gen. Nucl., **1**, 20 (1980)
21. I. Kaetsu, Radiat. Phys. Chem., **18**(1~2), 343 (1981)
22. J. Okamoto et al., J. Appl. Polym. Sci., **30**, 2967 (1985)
23. O. Tokunaga and S. Suzuki, Radiat. Phys. Chem., **24**, 145 (1984)
24. W. Kawakami and S. Hashimoto, Sludge, **24**, 29 (1984)