

## 폴리설향 필름의 형상 및 방사성 오염물 채취에 있어 용매처리의 효과

이근우·서범경·박진호·남석태\*·한명진†\*

한국원자력연구소 TRIGA연구로페로사업팀, \*경일대학교 공과대학 화학공학과  
(2004년 5월 22일 접수, 2004년 6월 17일 채택)

### Effect of Surface Modification by Solvent Treatment on Morphology and Radionuclide Pick-up Efficiency of Polysulfone Film

Kune-Woo Lee, Bum-Kyoung Seo, Jin-Ho Park, Suk-Tae Nam\*, and Myeong-Jin Han†\*

TRIGA Research Reactor D&D Project Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received May 22, 2004, Accepted June, 17, 2004)

**요약:** 균일한 밀집구조를 지니는 투명한 폴리설향 필름이 용매를 사용한 표면처리를 통해 개질되었다. 개질은 고분자 필름을 디메틸포름아마이드 용매에 1 sec간 담그고 이를 비용매 육조에 침지시켜 이루어졌다. 개질 전 투명하였던 필름은 개질 후 흰색을 띠며, 많은 기공이 표면에 형성되었다. 비용매로서 물을 사용하였을 때가 이소프로판올을 사용하였을 때 보다 표면의 불균일도가 증가하였다. 개질된 필름을 사용하여 방사성핵종으로 오염된 지역으로부터 오염물을 채취하였을 때 일반적으로 사용되는 필터페이퍼를 사용하는 것보다 우수한 채취 효율을 보여주었다. 개질된 필름 중에서는 비용매로 물을 사용한 경우 이소프로판올을 이용한 필름보다 오염물의 채취 효과가 좋은 것으로 나타났다. 한편, 개질된 필름은 고분자 필름의 양쪽 겉표면만을 변화시켜, 필름의 내부는 고유한 밀집도를 유지함으로써, 필터페이퍼 또는 유리섬유를 사용한 오염물 제거 과정에서 나타날 수 있는 매체의 기공을 통한 2차적 오염을 방지하는 효과가 있다.

**Abstract:** The surface of dense polysulfone films was modified through solvent treatment. The modification process consisted of dipping a film for one second in dimethylformamide and then immersing it into a nonsolvent bath. After being solidified, the original transparent film transformed into an opaque white one, which is due to the light scattering on pores newly developed on the surface. The surface roughness entailing the pore formation was more explicit on a film coagulated by water as nonsolvent than on a film coagulated by isopropanol. The surface-modified films show the better pick-up efficiency than a conventional filter paper on the detaching of radioactive contaminants on the contaminated area. The pick-up efficiency of the film prepared by the water immersion process was superior to that of the film prepared in the isopropanol bath, which was consistent with the surface roughness result. The surface-modified films kept the dense inner structure, playing a major role preventing a possible secondary contamination during the pick-up process.

**Keywords:** polysulfone, radionuclide, phase inversion, surface modification, solvent treatment

#### 1. 서론

방사성 물질을 사용하는 곳에서는 방사선 취급자의 안전 및 주변지역의 안전과 오염 예상지역의 효율적인 관리를 위해서 이들 방사성 물질에 의한 오염도를 정기적으로 또한 신속하게 측정하여 오염물을 제거하기

위한 제염공정이 요구되는지를 결정하여야 한다. 이러한 방사능 오염 예상지역의 점검을 위해 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법은 적절한 매질을 통해 오염 예상지역을 문질러 이에 부착된 오염물을 섬광제를 포함하는 용매 혼합제에 침지시켜 오염물과 섬광제의 반응에서 방출되는 광자의 양을 광전자증배기를 통해 정량화함으로써 방사능 오염도를 측정하는 것이다[1-3].

이러한 탐지 과정에서 가장 중요한 것 중의 하나는

†주저자(e-mail : mjhan@bear.kyungil.ac.kr)

오염 예상지역에서 2차적 오염을 유발하지 않고 오염물을 효율적으로 채취할 수 있는 매질을 선택하는 것이다. 이러한 매질로는 필터 페이퍼와 유리 섬유필터가 널리 이용되고 있으며, 필터 페이퍼가 더욱 일반적이다. 필터 페이퍼는 비용의 저렴함과 함께 매질의 표면 거칠기 등에서 상대적으로 다른 매질에 비해 우수한 특성을 지니므로써 오염 현장에서 선호되고 있으나, 수분 또는 용매의 흡수 시 기계적 물성이 급격히 감소하고, 매질의 전반에 걸친 다공성 성질에 의해 채취 과정에서 채취자 또는 채취기에 2차적인 오염을 유발함으로써 전체적인 오염물의 증대를 야기하는 단점이 지적되고 있다[4]. 또한, 매질의 특성 개선을 위해 섬광제와 같은 물질을 부착시키거나 함침시키기 위해 요구되는 용해성 및 물리화학적 반응에 있어 취약한 물성을 소지하고 있다. 지금까지 섬광제를 함침시킨 고분자 매질들이 새롭게 개발되고 있으나 현장 적용에서 만족할 만한 결과를 얻기 위해서는 아직 많은 개선이 선행되어야 한다[5-9].

아울러, 필터페이퍼의 균일한 다공성 구조 조직은 매질의 치밀도를 현저히 저하시킴으로써 오염지역의 채취 과정에서 2차적인 오염을 유발시킬 수 있으며, 기계적 시료채취장치에 부착되어 오염물의 채취매질로 사용되었을 때 기계에 요구되는 진공압의 유지를 어렵게 한다. 이러한 다공성 매체의 낮은 기계적 물성 및 구조적 취약성은 자동 채취 방사능 측정기에 적용시키기에 아주 부적합한 결점으로 작용하게 된다. 따라서, 이러한 필터 페이퍼의 다공성 구조의 단점을 보완하면서도 필터페이퍼와 비슷한 채취 효과를 지니는 안정적인 매질의 필요성이 제기되었다[10].

한편, 일반적인 고밀도 고분자 필름은 내약품성, 내수성, 내용매성 등 여러 가지 장점을 보유하고 있으므로 오염물의 채취 및 높은 기계적 물성이 요구되는 곳에서 적용될 수 있으나, 표면에서의 거칠기 조절이 용이하지 않고 전체적으로 다공성이거나 고밀도의 매끈한 형상을 가지는 것이 대부분으로 오염 현장에서 적용 시 채취 효율이 현저히 낮은 특성을 지니고 있다.

따라서, 우수한 기계적 및 화학적 물성에도 불구하고 오염물의 채취를 위한 매질로 고분자 필름의 사용은 극히 제한적이었다.

고분자 필름표면의 개질은 화학적 및 물리적인 방법에 의해 이루어질 수 있으며, 이 중 비교적 간단한 용매처리에 의해 표면의 개질이 가능하다. 일반적으로 표면의 개질은 고분자 표면에서의 소수성 흡착을 방지하기 위한 표면거칠기의 감소에 대한 연구가 주로 진행되어 왔으며, 표면거칠기의 증대에 관한 연구는 상대적으로 제한적이었다. 그러나, 오염지역에서 오염물의 채취 효율을 증대시키기 위해서는 매질 표면에서의 거칠기와 표면에 한정된 다공성 형상의 증대가 필수적으로 요구되고 있다[11,12].

이에 본 연구에서는 방사능 오염물에 의해 오염된 지역에서 오염물을 채취할 수 있는 매질을 제조함에 있어, 내용매성 및 내약품성이 우수하고 채취 매질로서 기계적 물성을 지니고 있는 폴리설편을 선택하여 고밀도 필름을 만들고 이를 채취 실험에 적용하였으나 표면거칠기의 균일함에 의해 채취매질로서 적합한 특성을 보이지 못함으로써, 고밀도 폴리설편 필름의 낮은 채취 효율을 개선하기 위해 용매처리를 통한 표면 개질 방법을 사용하여 시료채취용지의 개질시키는 연구를 수행하였다.

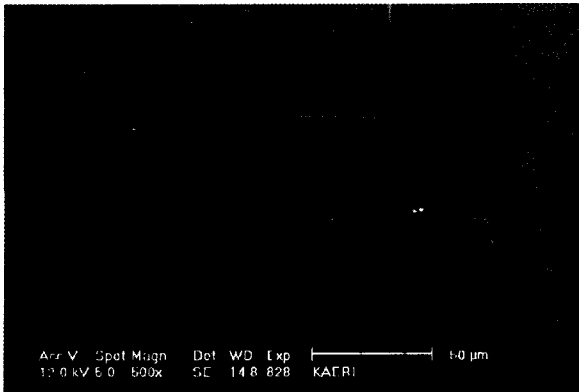
## 2. 실험

### 2.1. 함침막의 제조

오염물 채취를 위한 고밀도 폴리설편 필름의 제조를 위해 메틸렌클로라이드(MC) 80 g과 폴리설편(PSF) 27.5 g을 혼합한 투명한 제막용액을 만들고, Doctor Blade (Sheen applicator, England)를 이용하여 유리판 위에 300 μm의 이격 두께로 제막하여 용액 필름이 형성되도록 하였다. 이를 30°C 진공오븐에서 48 h 증발 건조시켜 투명한 폴리설편 필름이 제조되었다. 유리판에서 떼어내진 필름은 3 cm의 정사각형으로 잘라내어 지고 이를 각각 1 sec간 디메틸포름아마이드 용매에

**Table 1.** Preparation Conditions and Surface Structure of Surface-modified Polymer Films

시편	제막용액	용매처리용액	용고화방법	필름구조
1	PSF/MC	디메틸포름아마이드	물침지	표면거칠기(고)
2	PSF/MC	디메틸포름아마이드	이소프로판올침지	표면거칠기(고)
3	PSF/MC	디메틸포름아마이드	아세톤침지	표면거칠기(저)



**Fig. 1.** Surface of polysulfone film not modified by solvent treatment.

침지시킨 후 곧바로 비용매인 물, 이소프로판올 또는 아세톤을 포함하는 욕조에 집어넣어 침지시켰다. 24 h 후 필름은 비용매 욕조로부터 꺼내어져 대기에서 건조시켰다.

메틸렌클로라이드, 디메틸포름아마이드, 이소프로판올, 아세톤과 폴리설피온(Mn 22,000)은 Aldrich로부터 구입하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 침지용 비용매로 사용되는 물은 증류수를 사용하였다.

## 2.2. SEM

용매처리된 필름의 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

용매처리된 필름의 방사선학적인 적용성을 평가하기 위하여 저에너지  $\beta$ -선 방출핵종인  $^{14}\text{C}$ 를 이용하였다. 준비한  $^{14}\text{C}$  표준선원에 이소프로판올을 첨가하여 방사능 농도가  $2.3 \text{ Bq}/\mu\text{L}$ 인 표준용액을 제조하였다. 표준용액을 일정한 크기의 강판에 도포시킨 후 24 h 경과된 후 강판을 문질러 도포된 방사성핵종이 탐지 매질에 부착되도록 하였다. 채취된 매질은 광전자증배관을 이용하여 측정하였고, 함침막에서의 광전환 비율을 평가하기 위하여 저준위 알파/베타 계수기를 이용하여 비교하였다. 측정된 값은 분당 검출기를 통해 기록된  $\beta$ -선 숫자를 나타내는 CPM (Radioactive counts per minute)을 이용하여 기록하였다.

## 3. 결과 및 고찰

메틸렌클로라이드와 폴리설피온으로 이루어진 제막용액으로부터 용매의 증발에 의해 고형화된 고분자 필름은 유리판 위에 고착되어 평균  $60 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 균일한 두께를 유지하였으며, Fig. 1에서 보여지는 바와 같이, 균일하고 치밀한 구조를 나타내며 표면거칠기가 거의 없는 매끈한 형상과 함께, 용액 상태의 투명함을 지니고 있다.

투명한 필름을 유리판으로부터 떼어내어 디메틸포름아마이드에 침지시킨 후 비용매에 담가 표면개질시켰을 때, Fig. 2에서 보듯이, 침지용 비용매로 물 또는 이소프로판올을 사용하는 경우, 개질된 폴리설피온 필름의 표면은 최외각 지역에 표면거칠기를 증대시키는 고분자 알갱이 입자들이 엉켜져 산포되어 있으며, 알갱이 구조의 바로 밑에는 둥근 형태의 기공들이 뚜렷하게 생성되었음을 보인다. 이에 비해, 침지용 비용매로 아세톤을 사용하였을 경우, 개질된 필름은 상대적으로 표면거칠기의 변화가 크지 않으며 필름 내부로 통하는 기공이 거의 형성되지 않았음을 나타내고 있다.

또한, Fig. 3에서 보는 바와 같이, 비용매로 물 또는 이소프로판올을 사용하였을 경우, 표면에 고분자 입자의 형성과 함께 용액의 액체-액체 상분리에 의해 나타나는 둥근 형태의 기공들이 필름 내부로 성장하였음을 보여 준다. 이러한 알갱이 구조 및 스폰지와 같은 형상은 비용매와 제막용액의 열역학적 상분리 특성으로 설명할 수 있다. 용매에 침지되었을 때 고분자 필름의 최외각에서 고분자의 용매로의 확산 및 용매의 필름으로의 침투에 의해 상대적으로 희박용액과 같은 성질을 지닐 것이며, 필름 내부로 진행함에 따라 용매의 확산은 급격히 감소할 것이다. 이러한 상태로 비용매에 침지되었을 때, 비용매를 직접 접하는 최외각에서는 고분자의 급격한 고형화로 나타나는 spinodal 형태의 고분자 구조가 형성될 것이며, 필름 내부로 진행할수록 비용매의 확산은 급격히 저하되어 열역학적 평형에 근접한 상태에서 액체-액체 상분리에 의한 고분자 희박 지역의 핵형성이 진행될 것이다. 결국, 표면의 알갱이 구조와 함께 내부의 스폰지 구조는 이러한 열역학적 특성을 잘 나타낸다할 수 있다. 이러한 필름의 다공성 구조는 용매처리 공정에서의 필름의 겉보기 변화에서도 확인된다. 1차로 제조된 고밀도의 고분자 필름은

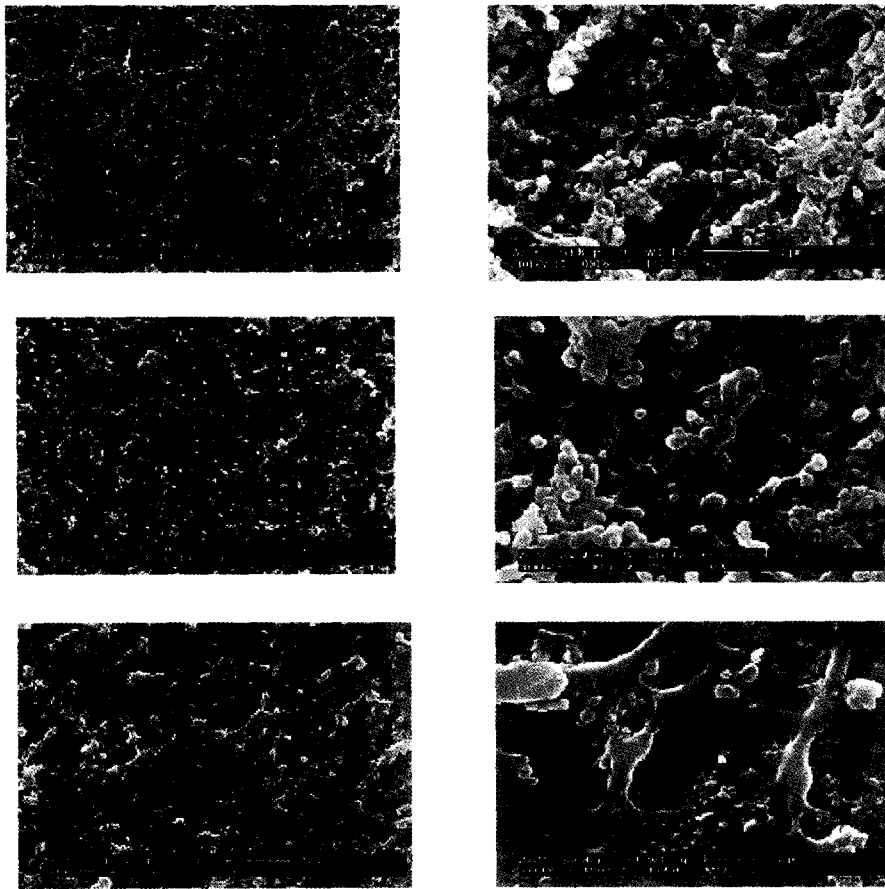


Fig. 2. Surfaces of polysulfone films modified by solvent treatment: water (top), isopropanol (middle) and acetone (bottom) as nonsolvent.

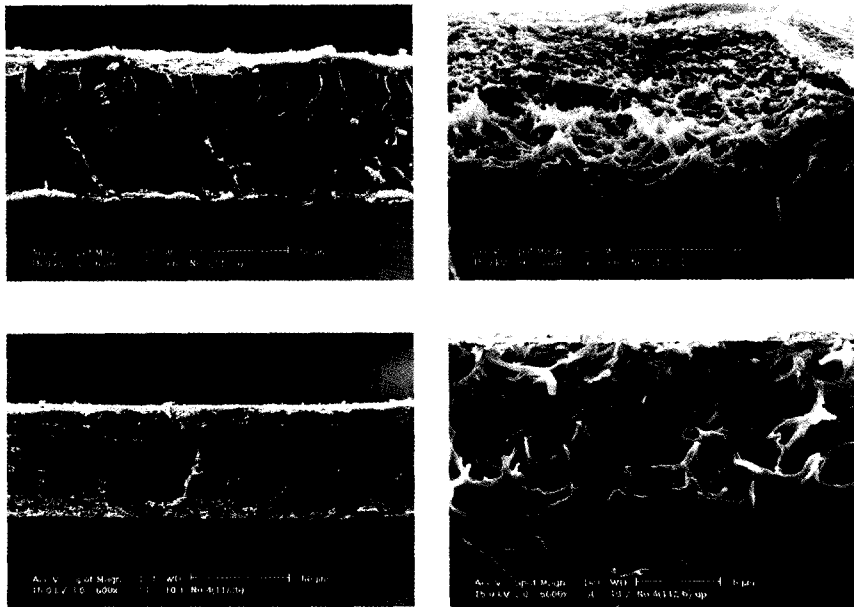


Fig. 3. Cross section of solvent-treated polysulfone films: coagulated by water (top) and isopropanol (bottom).

**Table 2.** Radionuclide Pick-up Efficiency of Smearing Media

Smear 매질		전이율(%)
여과지		56.96
표면개질	물 침지	58.74
	이소프로판올 침지	55.64
표면개질 하지 않음		27.33

투명한 상태의 특성을 보여 주지만, 용매처리를 통해 개질되었을 때 하얀색을 띄게 된다. 이러한 불투명한 하얀색의 형상은 필름의 양표면에 형성된 고분자 입자들과 기공에 의해 나타나는 빛의 산란효과에 의한 것이다.

필름 내부로의 기공의 성장에 있어 물에 의해 고형화된 필름과 비교해 이소프로판올에 의해 개질된 경우 필름 내부에서 액체-액체 상분리 후 고분자 희박 지역의 성장에 의해 나타나는 스폰지 구조의 형상이 상대적으로 균일하게 나타났음을 보여준다. 이에 비해, 물에 의해 침지된 경우 표면으로부터 비대칭형의 구조의 형성과 함께 표면으로부터 내부로의 고형화에 있어 고형화 속도의 차이를 잘 보여주고 있다. 열역학적으로 폴리설펜과 호환성이 낮은 물 또는 알코올에서 이러한 입자 및 원형의 기공들이 뚜렷하게 나타나며, 상대적으로 폴리설펜과 호환성이 좋은 아세톤을 사용 시 이러한 현상은 감소하게 된다.

표면오염물의 채취 후 매질에 포집된 오염물의 농도를 채취용 매질의 형상과 연계시켜 해석하였다. 강철판의 표면에 동일한 양의 방사성 핵종을 투여하고 필터페이퍼 및 개질된 폴리설펜 필름과 개질되지 않은 고밀도 폴리설펜 필름을 이용하여 오염물을 채취하고 매질에 부착된 오염물의 양을 계수하여 매질의 채취 효율을 측정하였다.

상기 Table 2에서 보는 바와 같이, 표면개질 되지 않은 표면거칠기가 거의 없는 폴리설펜 필름은 기존의 여과지와 비교하였을 때 약 1/2 정도의 낮은 채취 효율을 보여주고 있다. 이에 비해, 물을 비용매로 사용하여 표면이 개질된 폴리설펜 필름은 기존의 필터페이퍼보다 우수한 채취 효율을 나타내었으며, 이소프로판올에 침지되어 개질된 필름은 여과지와 비슷한 채취 효율을 나타내었다. 이러한 결과는 채취 과정에서 개질된 필름에 형성된 고분자 입자들에 의해 향상된 표면 거칠기로 인해 강판에 부착된 방사성핵종을 효율적으

로 탈착시키고 기공에 상대적으로 많이 부착되었음을 의미한다.

한편, 오염물의 채취과정에서 매질에 요구되는 기계적 강도를 측정하기 위해 매질의 인장강도를 측정할 결과, 여과지가 23.57 N/mm<sup>2</sup>을 나타낸 것에 비해 폴리설펜 필름은 24.62 N/mm<sup>2</sup>을 보여주었다. 고분자의 인장강도는 제막두께를 조절함으로써 통제할 수 있으므로 매질로 사용할 때 기계적 물성의 안정도는 여과지에 우선할 수 있음을 보여준다. 여과지가 오염지역이 용매 등으로 오염된 지역을 채취할 때 강도가 급격히 저하되는 단점을 보이는데 비해 폴리설펜은 상대적으로 강도의 변화가 없는 장점을 지니고 있다. 또한, 필름의 양쪽면만을 개질시킴으로써 채취 과정에서 야기될 수 있는 매질의 기공을 통한 2차 오염을 방지할 수 있는 효과도 지니고 있다.

설명한 바와 같이, 고밀도의 고분자필름을 제조하고 이를 용매처리를 통해 개질시킨 폴리설펜필름은 고분자의 고유성질인 내약품성, 내화학적 안정성과 더불어 치밀한 내부 구조와 다공성의 표면 및 표면거칠기의 향상으로 필름의 채취 효율을 향상시키고, 오염물의 채취 과정에서 야기되는 2차적 오염을 방지할 수 있는 효율적인 매질로 사용될 수 있다.

#### 4. 결 론

치밀도가 높은 폴리설펜 고분자 필름의 용매를 이용한 표면개질을 통해 고분자 알갱이가 표면에 산포되어 표면거칠기가 크게 증가된 폴리설펜 필름을 제조하였다. 이러한 개질된 필름은 고밀도의 치밀한 형상을 지니는 내부 구조와 알갱이 및 기공성 구조를 지니는 표면층으로 형성된 다중구조의 형상이 뚜렷하게 형성된다. 이러한 표면개질된 다공성의 폴리설펜 필름은 방사능 물질에 의해 오염된 지역에서 방사능 물질의 채취에 적용되었을 때, 고밀도의 고분자 필름과 비교하여 표면 거칠기의 증대와 다공성의 확보에 의해 일어나는 부착량의 증대를 이루게 된다. 이러한 표면개질에 의한 표면 다공도 및 거칠기의 증대는 기계적 물성과 채취 효율을 유지하면서 수분 또는 일반적 화학 용매 하에서 물성이 급격히 감소하는 기존의 필터 페이퍼의 단점을 보완하는 효과를 보인다. 또한, 내부 구조의 치밀도는 개질 과정에서 변하지 않고 다공성이 양 표면에만 국한됨으로써, 채취 과정에서 일어날 수 있

는 2차 오염의 방지 및 진공 같은 외부 압력의 적용에  
서도 안정되게 작용할 수 있는 장점을 지니게 된다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일  
환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. U. S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Safety Surveys at Medical Institutions", Washington DC, NRC Regulatory Guide 8. 23, Rev. 1, January (1981).
2. 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).
3. M. Muramatsu, Radioactive tracers in surface and colloid science, *Surface and Colloid Science*, **6**, 101 (1973).
4. R. C. Klein, L. Linins, and E. L. Gershey, Detecting removable surface contamination, *Health Phys. Soc.*, **62**, 186 (1992).
5. S. W. Wunderly and J. F. Quint, US Patent 4,916,320, April 10 (1990).
6. K. A. Schellenberg, US Patent 4,562,158, December 31 (1985).
7. L. F. Costa, D. C. Harrington, and R. S. Miller, US Patent 4,692,266, September 8 (1987).
8. M. J. Han, K. W. Lee, and B. K. Seo, Preparation and characterization of a double-layered porous film to assay for surface radioactive contamination, *J. Membrane Sci.*, **223**, 59 (2003).
9. 이근우, 서범경, 박진호, 남석태, 한명진, 이중구조 무기형광 함침막 제조 및 방사성핵종 탐지능력의 분석, *Membrane Journal*, **12**(4), 240 (2002).
10. 서범경, 이완로, 이근우, 박진호, 이봉재, 한명진, 무기형광 함침막을 이용한 방사능 표면오염도 측정장치, 한국특허, 출원중 (2002).
11. D. V. Duchane, in: Kossowsky (Ed.), *Surface Modification Engineering*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL. (1989).
12. J. H. Chen and E. Ruckenstein,, Generation of porous polymer surfaces by solvent-nonsolvent treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 377 (1992).