

방사선을 이용한 고분자 재료의 가공

최재학 · 이윤종 · 임윤묵 · 강필현 · 신준화 · 노영창

1. 서론

방사선에 의한 고분자의 가교는 방사선을 이용한 고분자 재료의 상업적 응용에서 가장 큰 부분을 차지하고 있다. 방사선 가교는 1950년대 Charlesby 박사에 의하여 폴리에틸렌이 원자로부터 발생되는 방사선에 조사되었을 때 불용성 겔을 형성하는 현상의 발견에 기초하고 있다. 그때까지만 해도 가교 반응은 고분자에 적당한 다관능성 화합물을 첨가하거나 고무의 가황에 의하여만 가능하다고 여겨져 왔다.

방사선을 이용하는 방법은 다른 일반적인 화학 첨가제의 의한 반응과 비교하여 유해한 촉매 등이 필요 없이 깨끗한 수단임과 동시에, 고체 상태나 저온에서도 화학 반응을 일으킬 수 있다. 또한 단시간에 처리가 가능하기 때문에 에너지 소비도 적다. 따라서 이와 같은 특징을 가진 방사선은 21세기 사회의 필요성에 맞는 기술의 하나라고도 할 수 있으며, 현재 각종 산업에서 활용되고 있다.

방사선을 이용한 내열 전선, 열수축 튜브, 자동차용 래디얼 타이어, 플라스틱 단열재, 고분자 휴즈, 유해가스 흡착제, 상처 및 화상치료용 하이드로겔, 코팅 경화 등은 이미 상업화되어 활용되고 있으며, 이외

최재학

1992 충남대학교 고분자공학과(학사)
1994 충남대학교 고분자공학과(석사)
1998 한국과학기술원 신소재공학과(박사)
1998~2002 하이닉스반도체, FAB 기술팀, 선임연구원
2005~현재 한국원자력연구원, 정음방사선과학 연구소, 선임연구원

이윤종

1994 조선대학교 원자력공학과(학사)
2003 한양대학교 원자력공학과(석사)
1995~2002 한국방사선동위원소협회 교육연구개발팀장
2002~2004 한국방사선동위원소협회 교육연구개발팀 위촉연구원
2004~2005 (주) 지앤지레드론 방사선사업부 부장
2005~현재 한국원자력연구원 정음방사선과학 연구소, 방사선안전관리자

임윤묵

1996 충남대학교 정밀공업화학(학사)
1998 충남대학교 공업화학(석사)
2005 한양대학교 대학원 화학공학과(박사)
1998 Erlangen-Nuernberg Univ., 유기화학연구소, 연구원
2005~2006 한국원자력연구원, 방사선이용연구부(Post-Doc.)
2006~현재 한국원자력연구원, 정음방사선과학 연구소, 선임연구원

강필현

1990 충남대학교 화학공학과(학사)
1994 충남대학교 정밀공업화학(석사)
1998 충남대학교 정밀공업화학(박사)
1998~1999 한국원자력연구원(Post-Doc.)
2000~현재 한국원자력연구원, 정음방사선과학 연구소, 선임연구원
2007~현재 전북대학교, 반도체화학공학부 대학원, 겸임교수

신준화

1994 동국대학교 화학(학사)
1997 Eastern Michigan University 화학과(석사)
2002 Purdue University(박사)
2003~2005 The Scripps Research Institute, 화학과(Post-Doc.)
2005~현재 한국원자력연구원, 정음방사선과학 연구소, 선임연구원

노영창

1978 한양대학교 공업화학(학사)
1981 한양대학교 공업화학(석사)
1985 한양대학교 공업화학(박사)
1992~1993 일본원자력연구소, 교환연구원
1989~1990 Univ of New South Wales, 호주(Post-Doc.)
1985~현재 한국원자력연구원 정음방사선과학 연구소, 방사선공업환경연구센터, 센터장

최재학



이윤종



임윤묵



강필현



신준화



노영창



Radiation Processing of Polymeric Materials

한국원자력연구원 정음방사선과학연구소 (Jae-Hak Choi, Yoon-Jong Lee, Youn-Mook Lim, Phil Hyun Kang, Junhwa Shin, and Young-Chang Nho, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea) e-mail: ycnho@kaeri.re.kr

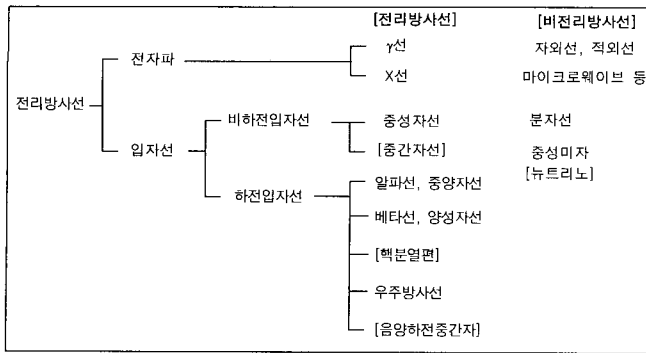


그림 1. 방사선의 종류.

에도 생체재료, 분리막, 복합재료 경화, 폐플라스틱 및 폐고무 재활용 등에도 방사선 이용에 관한 연구가 진행되고 있다.

본 총설에서는 방사선에 의한 고분자 재료 가공 기술의 현황에 대하여 간단히 기술하고자 한다.

2. 방사선이란

방사선은 크게 형태별, 전자의 전리 능력의 유무, 발생원리 등에 따라 여러 가지로 구분될 수 있다(그림 1). 방사선을 형태별로 구분한다면 빛과 같은 광자인 전자파(감마선, X-선)와 입자선(운동에 에너지가 주어진 분자, 원자, 원자핵, 소립자 등)으로 나눌 수 있다. 이들 중에는 α 선(알파선), β 선(베타선), 중성자선, γ 선(감마선) 등과 같이 물질에 작용해서 전리(ionization, 이온화)를 일으키게 하는 전리성 방사선과 마이크로 웨이브, 태양빛, 라디오파와 같이 전리를 일으키게 하지 않는 비전리성 방사선으로 구분할 수 있다. 원자력 분야에서는 보통 전리방사선을 방사선이라고 하며 방사선이 전하의 유무에 따라 하전입자선(α 선, β 선 등), 비하전입자선(중성자선, 중간자선, γ 선, X선)으로 구분할 수 있다. 방사선의 발생 원리는 원자핵의 에너지 상태가 불안정하여 안정화되기 위하여 방출되는 경우, 원자의 궤도 전자와의 상호작용에 의하여 전자를 방출하는 것과 같은 2차적으로 방출되는 경우 및 핵반응으로 생성되는 경우가 있다. 방사선을 발생하는 원자핵은 불안정한 원자핵이며 방사능(방사선을 내는 능력)이 있다고 한다. 원자 내의 궤도전자에서 전자의 천이로 발생하는 것으로는 X선이 있다.우라늄 등의 핵분열반응이나 중수소 등의 핵융합반응에서는 중성자선 등이 방사선으로서 방출된다.

방사선은 물질 속에서 전리 작용이나 여기 작용을 하기 때문에 점차적으로 에너지를 잃게 되고, 물질이 충분히 두꺼운 경우에는 물질 속에서 소멸되어 버린다. 어느 정도 물질 속을 투과할 수 있는 지는 방사선의 종류와 에너지, 물질의 종류에 따라 다르고 방사선의 투과력의 차이는 그림 2와 같다. 따라서 물질 속에서의 방사선 투과성을 충분히 이해함으로써 방사선 차폐 방법을 생각할 수 있다.

3. 방사선 조사 시설

방사선을 조사하는 장치로는 ^{60}Co 핵종을 이용한 감마선 조사 장치, 전자선 가속기, 이온 빔 가속기 등이 있으며 이 중 감마선과 전자선 가속기 시설이 가장 많이 상업적으로 이용되고 있다. IAEA에

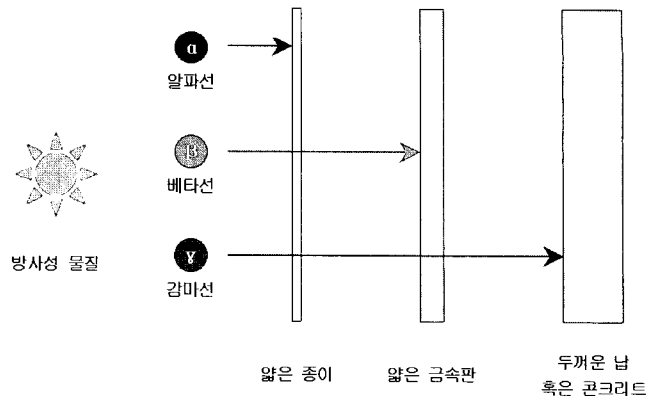


그림 2. 방사선의 투과력.

의하면 전 세계 200개의 감마선 조사 시설이 있으며 대부분 일회용 의료용품의 방사선 멸균을 위해 사용되고 있다. 전자선 가속기의 경우 고분자 재료의 가공을 위하여 중요한 역할을 하고 있다. 150~300 keV 정도의 에너지를 갖는 전자선의 경우 표면 코팅의 경화에, 1.5 MeV 정도의 에너지를 갖는 전자선의 경우 전선 절연 재료의 가교에, 10 MeV 정도의 에너지를 갖는 전자선의 경우 감마선과 비슷하게 일회용 의료용품의 멸균에 사용되고 있다. 전 세계적으로 1000개 이상의 전자선 가속기가 설치되어 상업적으로 활용되고 있다. 이온 빔의 경우 고분자 가공에 있어 새로운 기술을 창조하고 있다. 대부분의 상업적 이용은 반도체 제조에 있어 이온 주입을 위해 이용되고 있지만, 금속재료의 표면 경도의 증가에도 사용되고 있으며, 고분자 재료의 상업적인 활용에도 적용되기 시작하고 있다. 특히 이온들의 매우 작은 투과 깊이로 인하여 고분자 재료의 표면이나 박막의 개질에 많은 관심을 받고 있다.

한국에는 한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소에 감마선(고준위 및 저준위), 전자선 가속기(10 MeV), 이온빔 가속기(300 keV) 시설이 설치되어 있으며, 이를 활용한 고분자 재료의 가교, 경화, 그라프트 및 분해, 의료용품의 방사선 멸균 처리, 식품 살균 처리, 방사선 돌연변이 등과 관련된 연구를 진행하고 있다.

4. 방사선을 이용한 고분자 가공

1950년대 방사선 조사에 의한 폴리에틸렌의 가교반응이 발견된 이후로 미국, 일본 등을 중심으로 각종 산업에서 방사선이 본격적으로 이용되고 있다. 고분자 재료에 감마선(γ 선)이나 전자선(β 선) 등의 방사선을 조사하면 고분자의 사슬사이에 화학 결합(가교)이 일어나거나, 사슬이 끊어져 짧은 분자로 되는 절단 반응이 일어난다. 가교가 일어날 것인가 절단이 일어날 것인가는 고분자의 화학구조에 따라 결정된다. 폴리에틸렌이나 천연 고무는 가교형이며, 아크릴, 테플론 및 부틸 고무는 절단형이다. 그렇지만 가교나 절단은 방사선을 조사하는 조건, 예를 들면 공기 중인지 또는 불활성가스 중인지 등의 분위기와, 고분자가 sheet 인지 또는 얇은 필름상인지 등의 형상, 방사선을 조사하는 속도, 조사될 때의 고분자 온도에도 크게 의존한다. 가교 타입의 폴리에틸렌일지라도 공기 중에서 충분한 산화가 따르는 조건에서는 가교가 억제되고 절단만이 진행된다. 또 테플론은 전형적인 절단형 고분자이지만 이것을 불활성가스 상태의 고온

에서 조사하면 가교가 우선하여 일어난다.

방사선에 의한 가교의 특징을 이용한 응용이 수많이 실용화되어 있으며, 그 중 주요한 것으로 전선 절연 재료의 내열성 향상, 발포 폴리올레핀의 제조, 열수축 튜브의 제조가 있다. 하이드로겔의 특성을 향상시켜 상처 피복재의 제조나 μ 스캐 고분자로부터 탄화규소 섬유 제조 등에 대한 실용화가 시도되고 있다. 방사선 절단을 이용한 응용에서는 polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon)을 왁스화시킨 윤활재의 제조가 실용화되고 있다. 방사선에 의한 그래프트 반응의 예로는 반도체 크린룸의 필터에 사용되는 이온 교환막의 제조, 해수 중의 우라늄을 흡착하기 위한 흡착막의 제조, 알칼리 전지에 사용되는 전지 분리막의 제조 등이 있다.

4.1 내열 전선

전선은 도체의 외층을 폴리에틸렌이나 폴리염화비닐을 피복해서 절연하고 있으나, 온도가 100 °C 전후까지 상승하게 되면 이들 피복재가 유동화되어 절연 특성을 유지할 수 없게 된다. 그래서 전선을 피복한 후 방사선 조사로 피복재를 가교시키면 고온으로 가열하여도 유동성이 없어지며, 전선을 피복할 때의 제조온도를 훨씬 초과하는 온도까지 전기절연성을 유지할 수 있다. 이렇게 함으로써 전선의 사용가능한 온도의 상한선이 올라가고 안전성을 확보할 수 있다. 이렇게 가교화된 전선은 사무용 전자통신기기의 전선, 텔레비전, 라디오, 콜러 등 가정용 전기기기의 전선, 자동차의 각종 신호용 전선에 사용되고 있다. 전류나 전압이 비교적 작은 가느다란 전선은 피복재가 얇아 방사선 가교에 적합하며, 이러한 전기 전자 기기에 이용되는 전선은 거의 방사선으로 가교되어 있다.

4.2 발포 폴리올레핀

폴리우레탄 스폰지 재료나 폴리스티렌 발포체는 보통 기술로 제조할 수 있기 때문에 널리 이용되고 있는 고분자 발포체이나 폴리에틸렌 등으로는 발포체의 제조가 곤란하였다. 그러나 방사선 가교를 통한 발포체 제조 기술이 개발되어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀 고분자에 대하여도 발포시키는 것이 가능하게 되었다. 이 제조기술은 자동차용 쿠션, 냉난방기기의 단열 재료, 스포츠용 경량 부력 재료, 가정용 mat 등 생활용품에서 산업재료에 이르기까지 여러 분야에 걸쳐 사용되고 있다.

4.3 열 수축 재료

방사선 가교에 의한 열 수축 재료의 제조는 형상 기억 특성(memory effect)을 이용한 것으로서, 방사선에 의하여 가교시킨 후 열을 가하면 본래의 상태로 복원한다는 기능을 부가할 수가 있다. 폴리올레핀이나 폴리염화비닐의 튜브 또는 sheet를 실온 전후에서 방사선 가교를 한다. 가교 후에는 실온에서 응력을 걸어 튜브 모양의 것은 큰 직경의 것으로 확대하고, 필름 모양의 것도 마찬가지로 확대한다. 형상은 확대된 상태에 가까운 모양으로 유지된다. 이 상태로 다시 융점 이상으로 가열해 주면 가교된 폴리에틸렌은 확대하기 전의 형상으로 복귀한다. 이 가공방법을 이용하여 튜브 모양과 필름 모양의 제품을 제조할 수 있으며, 튜브 모양 제품은 전선의 접속부분이나 단말의 절연 보호에, 또 가스관이나 석유 파이프라인의 접합부 부식방지에 사용되며, 필름 모양의 제품은 식품 등의 포장 재료로 사용된다.

4.4 고분자 휴즈

위의 memory effect를 이용한 다른 예로는 고분자 휴즈가 있다. 재료에 과전류가 흐르게 되면 재료의 온도가 상승하게 되어 전류가

급격히 감소하는 현상(positive temperature coefficient, PTC)을 이용하여 고분자 휴즈를 제조할 수 있다. 고분자 재료에 카본 블랙이나 도전성 금속 물질을 충전하면 우수한 PTC 효과가 나타난다는 것이 알려져 있으며, 최근에는 휴대용 전화기, 컴퓨터 등이 급격히 보급되면서 가법고, 가공성이 좋은 PTC 도전성 고분자재료의 수요가 급격히 확대되고 있다.

고분자 재료에 카본블랙 등의 도전성 입자를 충전한 후 가교시켜 고분자 휴즈를 제조할 수 있다. 과전류가 흘렀을 경우 고분자 재료와 카본 블랙 사이의 열팽창계수의 차이로 인하여 카본 블랙 입자 간의 간격이 크게 벌어지며, 저항이 크게 상승하게 되어 전기 전도가 멈추게 된다. 다시 냉각되면, 재료는 원래의 모양으로 수축하게 되고 휴즈가 리셋된다.

방사선 가교는 재료가 가열되었을 때 유동성을 막아주는 역할을 하며 또한 냉각시 원래의 형태로 다시 돌아갈 수 있게 해준다. 단순히 전도성 충전재(카본 블랙)를 고분자에 혼합하여 제조한 PTC 재료는 반복적인 가열/냉각에 의해서 재현성이 저하되고 융점이상에서 저항이 다시 감소하는 현상(negative temperature coefficient, NTC)현상이 나타나는 단점이 있다. 이러한 NTC 현상을 없애기 위해서는 방사선 가교처리가 필수적이다. 열가소성 고분자를 방사선 가교하게 되면 열경화성으로 변하게 되며, 이러한 가교구조에 의해 외부의 열적, 크립 저항성(creep resistance)이 향상되며, 카본 블랙이 가교된 고분자 구조에 강하게 붙어있어 융점이상의 온도에서도 카본 블랙의 움직임을 억제시킴으로서 NTC 현상을 제거할 수 있다.

4.5 래디얼 타이어

방사선에 의한 고무의 가교중 대표적 분야는 타이어 고무 시이트의 pre-curing이다. 타이어는 고무 시이트를 중첩시켜 가열, 가황하여 만드는데 미리 고무 시이트를 전자선으로 약간 가교시킴으로서 green strength가 높고 성형시 형상이나 찌수가 그대로 유지되어 사용하는 고무량을 줄일 수 있으며 또한 inline 공정이 가능하여 생산성이 향상될 수 있다.

4.6 내열 세라믹 섬유

탄화규소 섬유는 고강도 및 내열성을 갖고 있는 세라믹 섬유로서 기대되고 있는 첨단 재료로 폴리카보실란(polycarbosilane, PCS) 고분자 섬유를 전구체로 하여 제조된다. PCS 섬유로부터 탄화규소(SiC) 세라믹 섬유로의 전환은 1000 °C 이상의 고온에서 소성하는데 이 전환 시에 고온에서도 고분자 섬유의 형상을 유지시키기 위한 "불용화처리"가 필요하다. 방사선을 이용하여 가교시킨 PCS 섬유의 경우 타 열처리 방법에 의하여 제조된 섬유보다 최종 SiC 세라믹 섬유 내의 산소 함량을 현저히 감소시킬 수 있으며, 또한 내열성을 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 SiC 세라믹 섬유는 내열성과 내산화성이 뛰어난 고강도 섬유이며, 이것을 강화재로 한 복합 재료는 우주항공기 재료나 가스터빈의 재료, 핵융합로 등으로 적용할 수 있다. 이들 재료의 내열성이 향상됨으로써 기기 장치의 경량화, 에너지 생산의 고효율화를 도모할 수 있으며, 에너지 절약도 기대할 수 있다.

4.7 도막 경화

도막의 방사선 경화는 열, 자외선 및 전자선으로 나뉘어지며, 국내에서 잉크 도막의 경화는 주로 열이나 자외선이 이용되고 있다. 열경화성 도료는 열을 가하여 경화시키기 때문에 열을 가하는 동안에 휘발성 성분이 다량 배출되어 심각한 공해문제를 야기하는데 반하

여 자외선이나 전자선 경화법은 순간적으로 상온에서 경화되기 때문에 공해 발생이 적고, 에너지 소모가 적은 장점을 갖고 있다. 자외선법은 시설비가 저렴하나 안료첨가량이 많거나 도막이 두꺼우면 자외선이 투과하기 힘들기 때문에 경화하기 어렵다. 또한 자외선 감광제가 첨가되기 때문에 전자선 코팅 도료보다 원료가 비싼 편이다. 반면 전자선 경화법의 특징은 경화속도가 빠르고 도막의 두께가 두꺼워도 경화되는 장점이 있으나, 전자선 가속기의 가격이 고가이기 때문에 보급이 빠르지 못한 실정이다. 잉크의 경화 분야로서는 유유펙을 인쇄한 후 전자선으로 경화시키는데 경화속도가 빠르기 때문에 잉크가 내부로 침투하기 전에 경화되는 특징이 있어서 유유펙 내로의 잉크 성분이 침투하는 것을 막을 수 있는 장점이 있다.

4.8 하이드로겔

하이드로겔(hydrogels)은 다량의 물을 품고 있는 3차원적 망상 구조를 가지고 있는 고분자를 말한다. 하이드로겔이 다량의 물을 흡수 저장할 수 있는 이유는 3차원 망상 구조의 고분자에 포함되어 있는 수산기(OH), 카복실기(COOH), 아미노기(NH₂), 술폰산기(SO₃H) 등의 친수성기가 있기 때문이다. 이들 하이드로겔은 다량의 물을 함유하고 있으며, 생체 조직과의 친화성을 가지고 있어, 상처 치료용 드레싱, 콘택트렌즈, 서방성 약물 전달체, 인공 피부, 수분 흡수제, 금속 이온이나 효소 등의 흡착제 등으로 사용되고 있다.

하이드로겔은 일반적으로 폴리비닐피롤리돈, 폴리하이드록시에틸 메타크릴레이트, 폴리비닐알코올 등의 합성 고분자를 물에 녹여 가교시켜 제조한다. 가교 방법으로는 포름알데히드, 구루탈데히드 등에 의한 화학적 가교 방법, 냉동/해빙의 반복에 의한 가교 방법, 방사선을 이용하는 가교 방법 등이 있다. 알데히드류에 의한 가교는 잔류 알데히드의 독성이 문제가 될 수 있고, 냉동, 해빙에 의해 형성된 겔은 강도가 높지 않고 불투명하여 사용상 어려움이 있다. 방사선을 이용하는 방법은 유해한 화학 가교제나 개시제를 사용하지 않기 때문에 가교 후 인체에 유해한 잔류 가교제나 개시제를 제거할 필요가 없고, 가교와 멸균을 동시에 처리할 수 있는 특징이 있다. 또한 가교 과정에서 열을 가하지 않아도 되고, 냉각 상태에서도 가교가 가능한 특징이 있다. 그리고 방사선 조사량만 조절하면 조성물을 변화시킬 필요 없이 물리적 특성을 자유롭게 조절할 수 있는 특징이 있다.

상처 및 화상 치료용 하이드로겔의 경우 많은 나라에서 상품화되어 사용되고 있으며, 국내에서도 한국원자력연구원에서 기업체에 기술을 전을 하여 “클리겔”이라는 상품으로 판매가 되고 있다. 이들 하이드로겔의 경우 습윤 상태를 유지시켜주며, 상처 부위에 산소의 공급은 원활하게 이루어지거나 박테리아로부터의 감염을 막아 줄 수 있다. 또한 상처 치료 표면으로부터 아무런 피해없이 제거할 수 있으며, 건조 거즈나 폼 거즈 보다 치유 속도가 빠른 것으로 보고되고 있다.

이외에도 생분해성 하이드로겔, 나노겔, 폐수 처리용 하이드로겔, 온도, pH, 빛 등의 외부 자극에 능동적으로 반응하여 물성이 변하는 지능형 수화겔 등을 이용한 조직공학, 약물전달체 등의 개발에 관한 연구가 진행 중에 있다.

4.9 흡착제

중래의 흡착제로는 활성탄이나 제올라이트 등의 무기물이 주류를 이루고 있지만, SO_x, NO_x 등의 유해 가스에 대한 흡착 능력은 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 또한 이들 흡착제들은 입자상태가 많아 성형 가공성 면에서 한정되어 있다. 따라서 흡착 성능이 우

수하고 가공성이 우수한 섬유상 흡착제의 개발이 진행되고 있다. 최근에는 환경보전 및 자원문제 등으로 방사선 그래프트에 의한 방법으로 고분자막, 부직포 등 기존 재료의 특성을 손상시키지 않으면서 술폰산기, 카복시산기 등을 포함하는 양이온 교환막, 4급 암모늄기 등을 가진 음이온 교환막을 제조하고 있다.

반도체 제조에서 미세 가공이 요구됨에 따라 반도체 FAB line에서의 청정도가 과거보다 더 요구되고 있으며, 이에 따라 미세 먼지 뿐만 아니라 산, 염기 등의 유해가스를 제거해야 반도체의 생산성을 향상시킬 수 있다. 방사선을 이용하여 부직포에 스티렌을 그래프트시킨 다음 이것을 술폰화하여 반도체 크린룸용 흡착 부직포를 제조하여 일부 회사에서 판매하고 있다. 방사선을 이용하여 제조한 섬유상 흡착제는 기존의 활성탄에 비하여 반도체 공정에서 문제가 되고 있는 암모니아 가스 흡착량이 크고, 통기 부하량이 낮은 특징이 있는 것으로 알려져 있다.

또한 방사선 그래프트 방법을 이용하여 특정 관능기를 도입한 후 해수로부터 우라늄 혹은 바나듐의 흡착, 폐수로부터 중금속의 제거 등에 사용되는 이온교환막의 제조에 관한 연구가 진행되었다. 일본 원자력연구소에서 우라늄을 흡착할 수 있는 여러 가지 관능기를 섬유에 방사선을 이용하여 도입하고 여러 금속이온 중에서 우라늄 이온만을 선택적으로 흡착할 수 있는 연구를 장기간 추진된 바 있다. 현재는 바다에서 파이롯트 규모의 흡착시스템을 갖추고 있으며 일본 열도를 지나가는 해류를 이용하여 최대한 많은 양의 우라늄을 흡착할 수 있는 시설을 갖추기 위한 실험을 진행 중인 것으로 알려져 있다.

4.10 전지 분리막

알칼리 이차 전지는 니켈-카드뮴, 니켈-아연, 니켈-철, 산화은-아연 이차 전지 등이 있으며, 전해액으로 KOH나 NaOH 등의 알칼리 수용액을 사용하고 있으며, 셀룰로오스계 전지 분리막을 사용하고 있다. 전지의 분리막은 전지의 양극과 음극을 물리적으로 분리시켜주는 역할을 한다. 일반적으로 알칼리 전지의 분리막으로는 셀룰로오스가 이용되어 왔으나 내구성에 문제가 있어 방사선을 이용하여 아크릴릭산(acrylic acid) 등이 그래프트된 폴리에틸렌 분리막이 개발되어 사용되고 있다. 이 분리막의 경우 기존의 셀룰로오스 분리막보다 우수한 수명을 갖고 있으며, 충방전 횟수의 증가에 따른 전지 용량도 거의 변하지 않는 특성을 가지는 것으로 알려져 있다.

현재 연료전지에 사용되고 있는 나피온(Nafion)막은 성능은 우수하나 고가이기 때문에 보다 저렴하면서 성능이 보다 우수한 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한가지 방법으로 방사선을 이용하여 불소계 고분자막(PTFE, PVDF, PFA, FEP 등)에 스티렌을 그래프트한 후 술폰화시켜 제조한 이온교환막이 일부 상품화되었으나 내구성 등 아직 개선되어야 할 성능이 많이 남아있는 것으로 알려져 있다.

4.11 섬유의 개질

면, 양모 등의 천연섬유와 폴리에스테르 등의 합성 섬유는 흡습성, 염색성, 강도면에서 서로 대칭적인 성질을 가지고 있다. 예를 들어 폴리에스테르 섬유는 강도는 높지만 흡습성면에서는 천연 섬유에 뒤진다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 폴리에스테르 섬유에 acrylic acid, polyethyleneglycol acrylate 등의 친수성 단량체를 방사선을 이용하여 그래프트하여 흡습성, 염색성 등을 향상시키기

위한 연구가 진행되고 있다.

4.12 Polytetrafluoroethylene 윤활제

Polytetrafluoroethylene (PTFE)은 방사선에 의하여 절단이 가장 잘 일어나기 쉬운 고분자로, 분자량을 어느 정도까지 작게 하면 고체로서 윤활성이 높은 왁스가 얻어지는 것을 발견하고 이것을 응용한 기술이 실용화되어 있다. 이렇게 분해된 PTFE은 금속의 성형가공용 이형제, 섭동부의 윤활제, 인쇄나 기록지용 잉크의 윤활제 등 여러 분야에 걸쳐 이용되고 있다.

4.13 방사선 멸균

방사선 멸균의 특징은 제품에 유해한 화학 잔류물이 남지 않으며, 높은 투과율을 가지고 있어 어떠한 형태의 포장에도 높은 멸균 효과를 얻을 수 있다. 그리고 압력이나 열이 필요하지 않기 때문에 플라스틱 등 열에 약한 제품도 사용할 수 있다. 또한 완전 포장된 제품을 멸균하기 때문에 2차적 미생물 감염의 가능성을 완전히 배제할 수 있어 이용이 증대되고 있다. 바이알, 튜브, 거즈, 스폰지, 주사기, 조직 배양용 Petri Dish 등 많은 다양한 의료용품들이 전자선이나 감마선 조사를 이용하여 멸균되고 있으며, 식품 포장이나 의약 혹은 화장품 포장에도 이용되고 있다.

폴리프로필렌 등의 고분자 재료가 일회용 플라스틱 의료용품 등에 사용되고 있으나 방사선에 의한 분해, 산화 등의 현상으로 기계적 강도가 나빠지거나, 변색이 일어나는 문제점을 가지고 있어 방사선을 이용한 멸균의 장애요인이 되기도 한다. 현재 기계적 강도 유지 및 변색을 방지하기 위하여 공중합체를 사용하거나 산화방지제를 첨가하여 제조된 방사선 멸균용 폴리프로필렌 재료가 개발되어 사용되고 있다.

4.14 반도체 제조

반도체 소자의 제조 과정에서 방사선이 이용되고 있다. 특히 집적회로의 각 단계에서 전자빔 리소그래피를 이용하여 제작된 미세한 회로를 포함하는 마스크가 사용되고 있으며, 이때 사용되는 전자빔 리소그래피용 레지스트는 Polymethylmethacrylate (PMMA), poly(1-butene sulfone) (PBS), Poly(methyl- α -chloroacrylate-co- α -methylstyrene) (ZEP) 등이 있다. 앞으로 반도체의 집적도를 더욱 높이기 위하여 X-선, 전자빔, 이온빔 리소그래피 등의 고도의 리소그래피 기술 및 이에 맞는 레지스트 재료의 개발이 필요하게 될 것이다. 이 외에도 기본적인 반도체 소자를 형성하는 과정에서는 이온 가속기로 불순물을 주입하거나 증착사 도핑법이 이용되고 있으며, 층간유전재료의 경화 등의 분야에서도 방사선을 이용하려는 연구가 진행되고 있다.

4.15 복합재료

섬유 강화 복합재료 등 일반적인 복합재료는 일반적으로 열에 의한 경화 방법으로 제조되고 있다. 그러나 전자빔을 이용한 경화 방법의 경우 상온에서 경화가 진행되기 때문에 소재의 치수 안정성이 향상되며, 냉각 중에 발생하는 내부 응력을 제거할 수 있다. 경화 시간 또한 단축시킬 수 있으며, 개시제 등을 포함하고 있지 않기 때문에 레진의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다. 그리고 휘발성 성분의 배출이 열경화법에 비하여 1/10 이하로 줄일 수 있는 장점이 있어, 선진국에서 우주선, 항공기, 자동차, 선박 등에 활용하려는 연구가 진행되고 있다.

4.16 기타 응용

고형 폐기물(solid waste)는 전세계적으로 중요한 문제점으로

대두되고 있다. 1996년 미국에서 약 2,500만 톤의 플라스틱 폐기물이 땅속에 매립되어 폐기되었으며, 고체 폐기물 중의 플라스틱의 양이 계속해서 증가하고 있다. 대표적인 플라스틱 폐기물은 LDPE, HDPE, PP, PS, PET 등이다. 이들을 재활용하기 위한 한가지 방법으로는 고분자 블렌딩이 있으나, 다른 고분자들 사이의 비상용성의 문제가 걸림돌로 작용하고 있다. 또한 재활용될 플라스틱의 경우 UV 혹은 열산화 등으로 분해가 일어나 물성에 악영향을 줄 수 있는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 방사선을 이용한 가교, 분해, 그래프트 방법이 이용될 수 있다. 먼저 방사선 가교를 이용하여 회수된 폐플라스틱이나 이를 이용한 블렌드의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 방사선을 이용하여 폐플라스틱을 주쇄 절단(chain scission)을 시켜 저 분자량 혼합물을 회수할 수 있다. PP 등의 폐플라스틱에 방사선을 이용하여 maleic anhydride, acrylic acid 등을 그래프트 시킨 후 이를 PP/Nylon 블렌드의 상용화제로 사용할 수 있다.

보통의 다공성 고분자 멤브레인은 상전이 법(phase inversion) 등에 의하여 제조되고 있으나 기공의 크기이나 형태가 일정하지 않다는 문제점이 있다. PET, 폴리카보네트, 폴리이미드 등의 얇은 고분자 필름에 10 MeV 이상의 에너지를 갖는 Au⁺, Xe⁺, U⁺ 등의 중이온을 조사하고, 화학적 에칭과정을 통하여 일정한 실린더 형태의 미세한 기공을 갖는 고분자 멤브레인(ion track membrane)을 제조할 수 있으며, 일부 상품화되어 판매되고 있다. 이들은 주로 혈액 추출용 필터, 정수기용 미세 필터, 자동차 연료용 필터, 고급 주류용 필터, 미생물 처리용 필터 등 의료용, 산업용, 생물학용 필터로 사용되고 있으며, 현재 이런 ion track membrane을 이용하여 연료 전지용 고분자 이온교환막, 나노 막대 제조 등의 분야에도 응용되고 있다.

5. 결론

방사선을 이용한 가공은 고분자 재료의 물리적, 화학적, 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 경제적이고, 친환경적인 방법이다. 1950년 이후부터 상업적 이용에 대한 많은 연구 개발이 진행되고 있으며, 방사선 조사 시설 및 이들을 이용한 고분자 제품의 판매가 계속해서 증가되고 있다.

우리나라에서도 산업기술의 선진화에 따른 기술 고도화와 산업규모 확대에 따라 방사선의 이용이 활성화되고 있으며, 앞으로도 경제·산업·환경에 미치는 영향은 점점 더 증대될 것으로 예상되고 있다. 최근 국가 주도로 방사선의 이용을 진흥시키고자 하는 법이 제정되어 시행되고 있어 방사선을 이용한 산업이 매우 발전할 것으로 기대된다.

이상에서는 방사선을 고분자 재료에 가공에 대해서만 기술하였으나, 방사선은 매우 다양하게 공업, 환경, 농업, 의료, 생물 분야 등에서 널리 이용되어 국민생활 향상에 기여하고 있다.

참고문헌

1. *Atomic Radiation and Polymers*, A. Charlesby, Editor, Pergamon, New York, 1960.

2. R. L. Clough, *Nucl. Instr. Meth. B*, **185**, 8 (2001).
3. M. R. Cleland, L. A. Parks, and S. Cheng, *Nucl. Instr. Meth. B*, **208**, **66** (2003).
4. A. Bhattacharya, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 371 (2000).
5. Long-Term Plan for Research, *Development and Utilization of Nuclear Energy*, Japan Nuclear Energy Commission, 2000.
6. Y. C. Nho and M. Byun, *Physics and High Technology*, **15**, 17 (2006).
7. Y. C. Nho, *Polymer Science and Technology*, **3**, 481 (1992).
8. H. C. Buyn and Y. C. Nho, *Polymer(korea)*, **12**, 389 (1988).
9. D. R. Medeiros, A. Aviram, C. R. Guaraniere, W.-S. Huang, R. Kwong, C. K. Magg, A. P Mahorowala, W. M. Moreau, K. E. Petrillo, and M. Angelopoulos, *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 639 (2001).
10. A. J. Berejka, R. M. Brinston, A. G. Chmielewski, Y. Jongen, H. M. D. Khairul Zaman, F. Kunz, S. Machi, I. E. Makarov, J. Mittendorfer, H. Rocquigny, K. S. S. Sarma, R. M. Yousri, Z. Zimek, and A. Zyball, *Emerging applications of radiation processing*, IAEA-TECDOC-1386, IAEA, 2004.
11. J. Rosiak, O. Gueven, T. Czvikovszky, M. Lavalle, A. Berejka, D. Meisel, G. Hug, J. La Verne, Z. P. Zagorski, M. R. Cleland, and A.G. Chmielewski, *Advances in radiation chemistry of polymers*, IAEA-TECDOC-1420, IAEA, 2004.
12. R. Angelucci, S. Baccaro, A. Buttafava, N. Camaioni, A. G. Chmielewski, A. Credi, P. Di Marco, K. Z. H. Da h l an, P. Fuochi, V. Gribkov, D. Jones, Y. Maekawa, G. Marletta, D. Meisel, A. Paccagnella, R. Rizzoli, J. Rosiak, P. Samori, L. Scalia, G. Spadaro, and L. Tondelli, *Emerging applications of radiation in nanotechnology*, IAEA-TECDOC-1438, IAEA, 2005.