

합성수지에 대한 방사능의 조사효과

김 봉 흠*

— 차 레 —

- 3. 서 론
- 2. 방사선조사 효과에 미치는 여러인자
- 3. 방사선조사로 유발되는 기계적, 전기적 기타 물리적 특성의 변화
- 4. 전기, 전자기기 부품별로 본 내방사능력

1. 서 론

석유파동을 계기로 정부에서의 energy다원화 정책의 일환으로 한국에서의 원자동력 개발사업은 평균을 넘어서 발전될 것으로 짐작된다. 古里에서의 제 1호로의 건설과 제 2호로의 증설확정은 주지의 사실이지만 80년대 중반 및 2000년대를 시점으로 한국에서 원자력 발전이 차지하는 비중은 전발전량의 40% 및 60%이고 같은 시점에서 서구는 26%, 및 60%, 세계 평균이 22% 및 46%라 한다. ** 원자동력 이용면에서 선진대열에 끼어 건설과 생산이 발전해 갈 수 있다는 것은 경하하여 마지 않는 바이다. 원자력은 귀중한 동력자원의 하나이나 원자력의 이용에는 인체나 기재(器材)에 대한 방사능 장래가 따른다. 원자력의 이용도가 높아갈수록 이 장래에 대한 대책연구와 관련된 지식의 보급은 절실한 문제가 된다. 기재에 대한 방사능 장해문제만을 고려할 때 유기질재료는 금속이나 기타 무기질재료보다 방사선에 전디어 나가는 능력이 약하다. 따라서 전기, 전자기기에서 유기질재가 절연 또는 구조재의 일부로 사용되는 경우 방사능장 밑에서의 기기의 수명은 유기질재의 내방사능력에 따라 결정된다. 이런 견지에서 합성수지를 중심으로 방사능조사 효과를 판별하는 기초사항, 유발되는 특성의 변화 및 실제등을 간추려 보고자 한다.

일반으로 방사능은 물질의 원자핵 및 핵외전자와 상호작용을 한다. 그러나 이 상호작용의 양상은 물질 및 방사능의 종류, 환경조건, 작용방식에 따라 각각 광범

위한 학문의 분야가 전개된다. Polymer의 경우에도 고속중성자는 수소 원자와의 탄성충돌로서 원자변위(atomic displacement)를 일으킬 수 있으며 특히 Cl, S, B등의 원소가 포함되어 있는 경우에는 핵반응이 일어나서 방사능을 유발할 가능성이 있다. γ , X 및 β 선 등은 주로 핵외전자와 상호작용을 한다. 그러나 방사선의 종류 여하를 막론하고 Polymer에서의 결과적 효과는 쇠상분자(鎖狀分子)위에 전리나 bond의 절단에 의한 radical의 형성이다. 이 ion이나 radical등은 2차적으로 분자쇄에 가교(crosslinking)나 붕괴(gradation) 또는 불포화를 유발하고, 때로는 상당량의 gas를 발생한다. 이와같은 결과들은 polymer의 기계적, 전기적 기타 물리적특성을 변화시킨다. 또한 방사능은 환경조건에 따라 polymer에 간접적인 영향을 미치기도 한다. 대기중에서 조사하는 경우 방사능은 NO₂, O₃등의 해로운 gas들을 발생시켜 이것들이 polymer 재질의 변화에 영향을 준다. 온도나 습도등도 polymer의 종류에 따라서는 고려되어야 할 중요한 인자들이다.

2. 방사선조사 효과에 미치는 여러 인자 (因子)

2-1 분자구조의 영향

방사선을 조사함으로써 polymer에 유발되는 결과를 그 방향만이라도 분자구조로서 짐작하는 방법이 있으면 편리하겠다. 많은 실험결과의 종합으로서 다음의 몇가지 규칙을 말할 수 있다.

a) 가교와 붕괴

방사능으로서 유발되는 주요결과는 가교와 붕괴이다.

* 정리원 : 한양공대교수(공학박사)
 ** 1974년 5월 원자력학회. 金鐘珠氏 보고

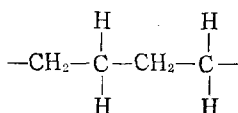
polymer의 기계적특성은 가교 또는 붕괴에 따라 그 변화가 상반되는 방향으로 진행되기 때문이다. 일반적으로 Vinyl형 polymer에서 $-CH_2-CR_1R_2-$ 의 구조를 가지면 붕괴하고 $-CH_2-CHR_1-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$ 의 구조에서는 가교가 일어난다. 여기서 R_1, R_2 는 치환기이며 $-CH_2-CR_1R_2-$ 형에서 붕괴가 일어나는 이유는 주쇄가 끊어짐으로써 형성되는 radical의 운동의 부피가 큰 $-CR_1R_2-$ 가 방해하기 때문이라 한다. Tab-1은 Vinyl형 polymer를 가교와 붕괴별로 일괄하여 표시한 것이다. 여기서 주의하여야 할 점은 가교가 일어나는 polymer에서는 붕괴가 일어나지 않는다는 것이 아니라 가교가 우세하게 일어난다는 것을 의미한다. polyethylene는 가교가 일어나는 대표적인 합성수지이지만 조사량과 상(相)에 따라 붕괴가 우세하게 일어나는 경우가 있다.

b) 방사능에 대한 안정도 (내방사 능력)

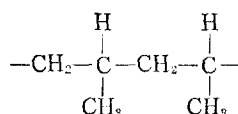
Table 1.

Polymers that cross-link

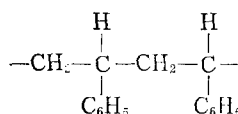
-Polyethylene



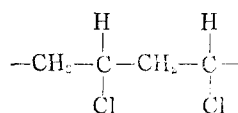
-Polypropylene



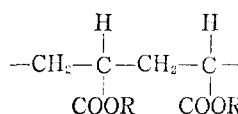
-Polystyrene



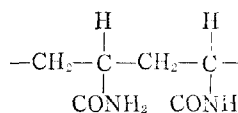
-Polyvinyl chloride



-Polyacrylates



-Polyacrylamide



-Polyacrylic acid

-Polyacrylonitrile

-Polyamide

-Polyethylene oxide

-Polyphenylene oxide

-Polyvinyl alcohol

-Polyethylene terephthalate

-Uncured epoxy resins

-Polysiloxane

-Polyisoprene

-Styrene acrylonitrile copolymers

-Chlorosulphonated polyethylene

-Natural rubber

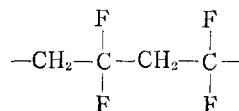
-Polybutadiene

-Polychloroprene

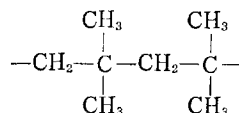
-Styrene butadiene copolymers

Polymers that degrade

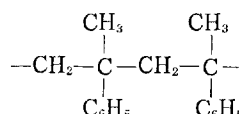
-Polydifluoroethylene



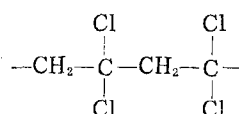
-Polyisobutylene



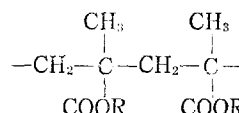
-Poly- α -methyl styrene



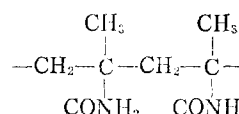
-Polyvinylidene chloride



-Polymethacrylates



-Polymethacrylamide



-Polymethacrylic acid

-Polymethacrylonitrile

-Cellulose and derivatives

-Butylrubber

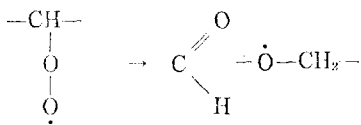
i) 방향족 화합물을 포함하는 polymer는 방사능에 대한 안정도가 크다. 조사된 energy는 방향족환(aromatic ring)의 공명 energy로 흡수되었다가 서서히 열로 발산되어 분자쇄의 절단으로 radical이 형성되는 확률이 적기 때문이다. 예로서 가교에 대한 G값—방사 energy 100eV 흡수에 대하여 일어나는 현상의 수—을 비교하여 보면 polyethylene에서는 $G_{cr} \approx 2$ 임에 반하여 polystyrene은 $G_{cr} \approx 0.04$ 이다. 또 붕괴의 경우에도 polyisobutylene: $G_D \approx 5$ 임에 반하여 poly- α -methylstyrene에서는 $G_D \approx 0.25$ 이다.

ii) halogen원소를 포함한 polymer에서, 특히 Cl나 Br이 들어있는 경우, 내방사능력은 대단히 약하다. 주지하는 바와같이 teflon은 열, 화학적, 전기적, 기계적 모든 특성이 대단히 우수한 수지이나 10Mrad 정도의 조사량에서 그 기계적 강도는 완전히 잃어버린다. polyethylene은 10Mrad 정도에서 하등 의견상 변화는 일어나지 않는다.

iii) 지방족 화합물에서 불포화물은 포화된 상태에서 보다 방사능에 약하다. 또 일반 유기화합물은 다음 순서에 따라 방사능에 대한 내력이 점점 약해지며 방향족과 지방족사이의 격차가 가장 크다.—방향족, 지방족, alcohol, amine, ester, keton, 산—

2-2 분위기의 영향

대기중이나 산소분위기 중에서 조사하면 과산화기(peroxide radical)가 형성되어 수개월 후에는 소위 산화붕괴(oxidative degradation)가 일어난다. polyethylene에 대한 반응의 예는 다음과 같다.



(여기서 점은 radical을 표시한다.)

이 반응의 결과로서 형성된 Keton, C=O의 dipole moment는 고주파 절연체로서 polyethylene을 사용할 때, 유전체손의 원인이 된다. 따라서 이와같은 용도에서는 산화방지제의 첨가 또는 물리적인 방법으로 산화방지에 대한 대책이 필요하다. 전기절연체로서 사용되는 polymer중에 방사선 조사에 의하여 산화되는 것은 polyethylene, P.V.C., polystyrene, polypropylene 등이다. 다음, 방사선은 대기중에 NO₂ 및 O₃를 발생하며, NO₂는 수분과의 결합으로 질산이 되어 polymer의 표면을 부식하며 O₃는 분자쇄를 직접 산화한다. 천연고무가 방사선조사로서 표면이 갈라지는 것은 O₃의 영향이다. 또한 polymer의 종류에 따라서는 특별한 gas중에서 조사할 때 가교나 붕괴과정이 재약을

받는 수가 있다. polyethylene의 경우 NO₂, NO, NH₃, SO₂, Cl₂ 등의 분위기내에서는 가교가 억제되며 반대로 CO, H₂, N₂O 등의 분위기 내에서는 가교가 촉진된다. N₂O는 polyisobutylene의 붕괴를 억제하는 작용이 있다.

2-3 습도 및 온도의 영향

습도가 높은 경우 polymer표면에 응고된 물방울이 내부에 흡착되면 방사선 조사로서 수소와 산소로 분해되어 내부에 gas압을 형성한다. 이와같은 압력은 분자쇄의 붕괴를 촉진한다. 자석선료피막재로 쓰이는 polyurethane은 수중에서 조사될 때 대기중에서보다 10배나 방사능에 예민하다.

온도는 일반적으로 유리전이온도 Tg (glass transition temp.; 유리와 같이 단단하여져서 취약해지는 온도) 이하에서는 radical반응에 별 영향을 미치지 않는 것으로 본다. Tg이상에서는 내방사능력이 대단히 저해된다. Tg이하에서는 분자쇄가 굳어져 있어 반응속도는 radical의 농도에만 지배되지만 Tg이상에서는 radical의 운동이 쉽게 되어 반응이 촉진되기 때문이다. 이상의 해설과 관련하여 이 자리에 한가지 더 첨부하고자 한다. 같은 이유로서 분자쇄가 굳어져 있는 열경화성 수지는 일반적으로 가교성(可撻性)이 있는 열가소성수지보다 내방사능력이 큰 것이 상례이다.

2-4 첨가제의 영향

산화방지제와 같은 소량의 유기물을 혼합하면 동시에 내방사능력도 향상되나 구체적인 mechanism은 밝혀져 있지 않다. 천연고무에 산화방지제인 Beta-Naphtol, pyrogallol 등을 첨가하면 내방사성도 높아진다. 또한 경비결약등의 목적으로 상당량 혼합하는 광물질 filler도 방사선에 대한 안정도를 상승시킨다. 이유는 명백하지 않지만 filler의 개입으로 분자쇄구조가 굳어진 탓인지 또는 광물질 filler가 방사 energy의 일부를 흡수하기 때문이라 추측하고 있다. polyester나 epoxy 수지에 첨가하는 alumina, 고무의 filler로서 사용되는 silica등이 그 예이다. fig 1, 2, 3은 실용적인 전지에서 열가소성, 열경화성 및 고무류로 분류하여 방사선에 대한 안정도의 대략을 도시한 것이다.

3. 방사선조사로 유발되는 기계적, 전기적 기타 물리적 특성의 변화

polymer가 방사선조사를 받음으로서 실질적으로 어떤 특성의 변화가 유발되는가 살펴보고자 한다.

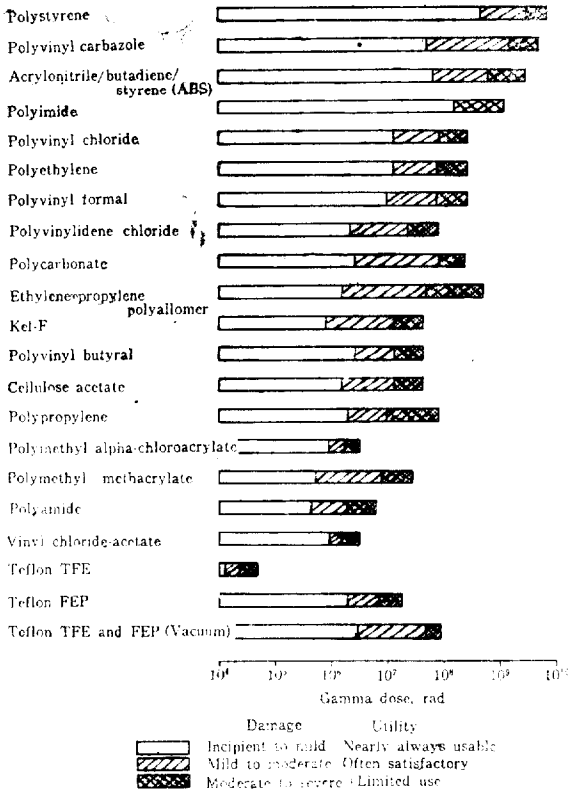


Fig. 1. Radiation stability of thermoplastic resins (Ref. 93).

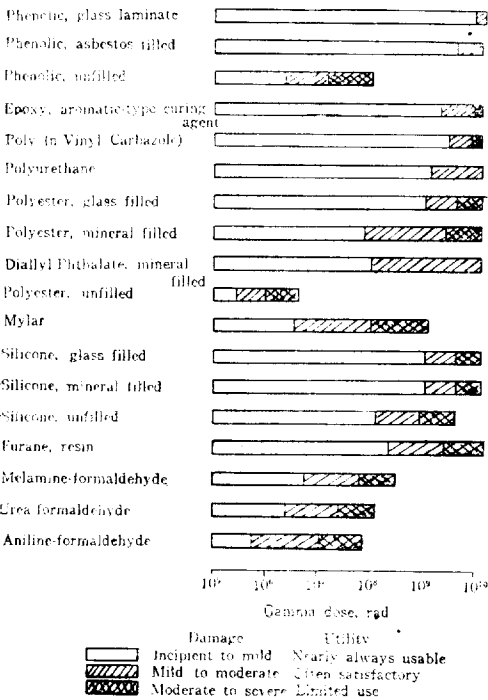


Fig. 2. Radiation resistance of thermosetting resins (Ref. 93).

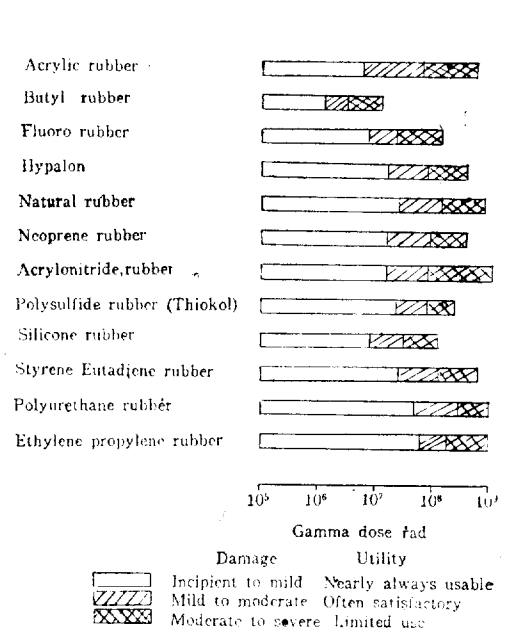


Fig. 3. Radiation stability of elastomers.

3-1 기계적 특성

조사로서 분자쇄에 유발된 가교와 붕괴는 그 정도에 따라 기계적 특성에 현저한 변화를 가져오며 일반적으로 나타나는 효과는 서로 상반되는 것으로 인정되고 있다. 즉 가교가 심하면 인장강도, 경도, 연화점, young을 등이 증가하고 용해도, 파괴점까지의 인장길이(clou-gation at break) 등은 감소한다. 붕괴의 경우에는 반대경향을 짐작하면 된다. 또 후술하는 바와같이 조사에 의해 내부 gas가 발생하는 경우로 인하여 재질이 취약(brittle)해지는 경우가 있다.

3-2 전기적 특성

조사에 의하여 주로 radical이 발생되나 (형성 energy $\approx 5\text{eV}$), 전리작용(ion형성 energy $\approx 12\text{eV}$)도 무시할 정도는 아니다. 결과적으로 생성된 대전입자들은 D.C.도전율 σ 를 상승시킨다. σ 는 조사와 더불어 급속히 증가하여 포화치에 이르는데이 값은 조사율, I와 온도에 따라 다르다. 일정온도 밑에서는 $\sigma \propto I^\alpha$ 로 표시되며 $\alpha \approx 0.5 \sim 1.0$ 이다. 무극성(non-polar) polymer에서는 조사의 중단과 더불어 σ 는 곧 감소해 버리는 것이 특징이다. σ 의 변화가 관측되는 대표적인 예로서 polyethylene, polymethyl methacrylate (plexiglass), teflon등을 들 수 있다. 또 방사선 조사로서 절연 내력에 변화가 생기는데 기계적 특성의 변화 및 발생된 내부 gas가 그 주 원인이라 한다. 조사로 인한 산화 및 불포화등은 고주파영역에서 유전손 손 증가의 원인

이 된다.

3-3 광학적 특성

많은 종류의 polymer들은 조사량의 증가와 더불어 담황색으로 부터 짙은갈색으로 변한다. 색깔의 변화는 분위기, 온도등의 환경조건, 조사율 및 첨가제등의 여러 인자에 따라 차이가 생기는 것으로 알려져 있다. 지금 10Mrad/hr의 율로서 한시간 조사한 시료를 보면

P.V.C.: 짙은녹색, polystyrene: 담황색, plexiglass: 황록색, polyethylene: 불변

이다.

그러나 polyethylene도 100Mrad의 조사량에서는 황색으로 변하며, epoxy수지는 1,000 Mrad에서 짙은갈색이 된다. 이와같은 성질은 방사선 계측분야에서는 dosimetry로 이용되나 polymer가 광학계에 사용되었을 경우에는 명시(明視)를 방해한다. (예로서 눈금의

cover, plexiglass로 된 lens등) 색발생의 원인에 대하여는 투명유리에 조사해서 일어나는 갈색변화 같이 electron trap에 의한 소위 F-center mechanism을 고려할 수도 있으나 유리의 변색이 annealing으로 회복되는데 반하여, polymer의 변색은 회복되지 않는다. 따라서 polymer의 변색은 유기안료에서와 같이 불포화에 의한 conjugated double bond의 형성에 의한 것으로 믿어지고 있다.

3-4 gas발생

전술한 바와같이 발생된 내부 gas는 간접적으로 여러 특성에 영향을 미친다. 일반적으로 가교가 일어나는 polymer에서는 H₂ gas가 발생하며 붕괴가 일어나는 경우에는 분자쇄절단으로 형성된 여러종류의 gas가 혼합되어 있다. Tab-2는 여러 polymer에 대하여 그 G 값과 gas성분을 표시한 것이다.

Table 2. The yield and composition of gases evolved*) on irradiation of a number of polymers^{88,89)}

Polymer	G (total gas)	Composition
Polyethylene	2.1	H ₂ (95.5%): C ₃ H ₈ (3.4%)
Polystyrene	0.03	H ₂ (100%)
Polyacrylonitrile	0.4	H ₂ (24%): NH ₃ (8%): C ₂ N ₂ (67.5%)
Polyvinyl chloride	0.3	HCl
Polyvinyl alcohol	1.7	H ₂ (95%): CO(4.3%)
Polybutadiene	0.2	H ₂ +CH ₄ (100%)
Polymethyl methacrylate	1.3	H ₂ (18%):CH ₄ (15%): CO(36%):CO ₂ (25%): C ₂ H ₆ (5.3%)
Polyisobutylene	0.87	H ₂ +CH ₄ (95.5%) CO ₂ +C ₃ H ₈ (4.5%)
Polytetrafluoroethylene	0.03	CO+CO ₂
Cellulose nitrate	1.3×10 ⁻⁷	
Ethyl cellulose	3.1×10 ⁻⁸	
Natural rubber	~0.45	
Polyurethane rubber	0.7	
Polysiloxane	0.6	
Polychloroprene	0.1	

*) Gas evolution was measured from samples of 0.2 to 0.5 grammes.

4. 전기, 전자기기 부품별로 본 내방사능력

끝으로 참고삼아 전자, 전기부품별로 본 내방사능력의 비교를 Fig4에 도시한다. 각 부품의 특성에 미치는 방사능의 영향을 종합하여 보면
용량: 절연저항의 감소, tanδ의 증가와 용량의 변화

가 일어나고 유기유전체를 사용한 것에서는 gas발생으로 못쓰게 되는 경우가 있다.

crystal: 고유주파수에 변화를 받으며 crystal cut의 방향과 설치방법에 따라 변화량에 큰 차이가 생긴다.

전자관: 도전부분 및 도전선의 도전율변화, 관내 gas의 전리, 음극의 열화, 2차전자 방사, impedance의

<p.18에 계속>