

PP 재질의 물성에 미치는 방사선의 영향에 대한 이론적 고찰  
A Theoretical Consideration about Effects of Radiation on the Physical  
Properties of PP

김문수, 강덕원, 엄희문  
한국전력공사 전력연구원

요 약

방사선장 하에서의 탈기막 재질의 물성에 미치는 방사선의 영향에 관한 연구를 수행하였다. PP에 미치는 방사선속을 계산하기 위해 MCNP4A Code를 이용하였으며 MCNP4A Code를 이용한 광자선속을 계산하기 위하여 탈기장치와 PP 막을 봉 구조로 규격화하였다. 양단차폐 계통에 사용되는 탈기막 재질인 PP의 변형은 계통수의 방사능이 매우 낮기 때문에 거의 없을 것으로 평가되었으며 작업자의 피폭도 무시할 정도인 것으로 판단되었다. 검토결과, 원자력발전소의 원자로 계통수 처리를 위해 방사선장하에서 노출되는 폴리프로필렌 탈기막의 재질은 건전성이 그대로 유지될수 있음을 평가하였다.

Abstract

The physical properties of polypropylene (PP) membranes under the radiation field were investigated. To calculate radiation flux affecting to PP, it was used MCNP4A Code. The PP membrane and deoxygenation equipment were standardized to bar structure in order to calculate the photon flux with MCNP4A Code. The change in the properties of the PP membrane to be used in deoxygenation equipment was rarely occurred during the usage work because the radiation level of reactor coolant water was very low level and The doses of radiation workers are very low. From the results, it was found that the Physical properties of PP membranes which used for nuclear power plant reactor coolant water disposal were not rarely changed under the simulated radiation field.

1. 서 론

수처리 기술의 발전에 따라 수중에 용존 되어 있는 산소의 제거기술은 날로 발전해 오고 있으며 각국의 원자력발전소에서는 계통수중의 용존산소 제거를 위해 화학약품을 사용하는 대신 촉매수지나 탈기막을 이용하고 있다. 탈기막을 이용한 용존산소 제거기술은 장치의 단순성과 경제성 면에서 월등하기 때문에 날이 갈수록 그 수요가 확대될 전망이다. 용존산소는 냉각수를 사용하는 많은 공장과 배관계통의 부식에 직접적인 원인으로 제공되고 있기에 효과적으로 용존산소를 제거하는 것은 발전소와 플랜트에 있어서 매우 중요한 문제이다. 특히, 원자력발전소의 경우에는 계통내의 용존산소로 인한 부식은 심각한 위협을 초래하기 때문에 용존산소의 효과적인 처리기술의

개발은 더욱 중요한 문제이다.

본 연구에서 용존산소 제거장치에 사용되는 기·액 분리막의 재질은 고분자 물질인 폴리프로필렌 (polypropylene, 이하 PP라 함) 으로 고분자 재질은 대부분 방사선에 약한 것이 단점으로 지적되고 있다. 양단차폐 계통수는 원자로 일차 계통수는 아니지만 계통의 특성상 낮은 방사능을 띄고 있으며, 이 장치를 지속적으로 부착 사용할 경우 적은 양이지만 막(membrane)은 방사선장하에 놓이게 된다. 따라서 본 연구에서는 막이 장기간 방사선장에 놓여 있을 때 방사선에 의한 막의 건전성이 그대로 유지될 수 있는지를 평가하였다.

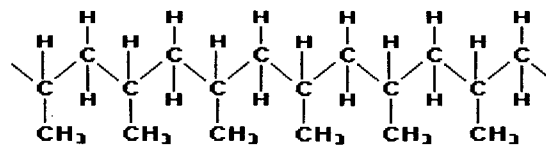
## 2. 이론적 배경

방사선 조사의 영향으로 폴리머에 발생하는 중요한 화학적 변화는 다음과 같다.

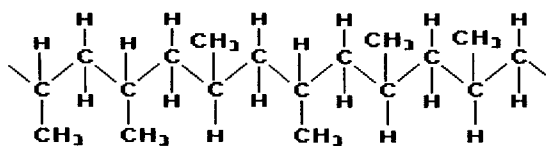
- (1) 가교결합(cross-linking) : 분자간 결합으로 가교 형성
- (2) 분해(degradation) : 주요 폴리머 사슬과 결사슬에서 화학결합이 절단
- (3) 기체 생성 : H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 같은 기체상 생성물을 형성
- (4) 산화(oxidation) : 공기 또는 산소 존재시 폴리머의 산화

### 2.1 폴리프로필렌의 특성

PP는 가교결합 지배반응인 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 분해 지배반응인 폴리이소부틸렌 (polyisobuthylene) 구조의 중간 구조체로 방사선화학에서 흥미로운 재질이다. PP는 나선형의 같은 측면을 따라 규칙적인 간격으로 나타나는 메틸(-CH<sub>3</sub>)기를 가진 나선형 배열로 생성된다. PP는 구조의 입체 규칙성에 기인하여 고결정성이다. 따라서 높은 항복강도(yield strength), 강성도 (stiffness)와 경도(hardness)를 가진다. 또한 PP는 다양한 입체 형태와 결정성을 가진다. PP의 입체특이성 구조로는 isotactic과 atactic 구조가 있다 (그림 1 참조).



Isotactic Polypropylene



Atactic Polypropylene

그림 1. Polypropylene의 입체규칙성 : Isotactic과 atactic

Isotactic PP는 사슬 중에 단지 한가지 대칭성을 가진 단량체 단위만이 존재하게 된다. PP는 일반적으로 적은 양의 불순물을 포함한다. 불순물로서 저농도의 vinylidene 작용기가 폴리머 말단기에 존재하며 제거하기 어려운 다른 불순물로는 -CO-, OH-, -O-O-, 기로써 폴리머에 결합된 수 ppm 정도의 산소이다. 이외에 방사선장(radiation field)에 영향을 주지않는 촉매 잔여물(≈ 100

ppm)과 효과를 줄 수 있는 산화 억제제가 존재한다.

## 2.2 폴리머의 변형

방사선에 노출된 폴리머 재질은 방사선 변형 생성물을 만든다. 고분자 재질의 물성은 상대적으로 저선량에 조사되어 상당한 변화를 나타내며 고에너지(이온화) 방사선은 폴리머를 변형시킨다. 방사선 조사에 의해 생성되는 생성물의 화학적 수율은 아래의 G 값으로 표현된다. G 값은 방사선 에너지 100 eV (1 eV = 1.6 × 10<sup>-19</sup> J)를 매질에서 흡수했을 때 생성되거나 분해되는 화학종의 수로 정의된다.

$$G = \frac{\text{생성 또는 분해된 화학종의 수}}{100 \text{ eV(흡수에너지)}} \quad [\text{molecule/eV}] \dots\dots\dots(1)$$

기호 G(X)는 가교결합 생성 화학종수를 나타내며 G(S)는 분해되는 화학종수를 나타낸다. 폴리머들이 방사선에 조사될 때 발생하는 가장 중요한 반응은 가교결합(cross-linking)이다. 가교결합(cross-linking)과 분해(degradation)는 폴리머 구조와 물리적 특성을 변화시키는 비평형 방사선-화학 과정이다. 방사선 유도결합의 두 유형으로는 가교결합(cross-linking)과 말단결합(end-linking)으로 알려져 있다. 4차 작용기 결합으로 표현되는 가교결합은 4개의 사슬을 포함하고 3차 작용기 결합인 말단결합은 세 개의 사슬을 가진다. 가교결합과 말단결합을 그림 2에 도시하였다.

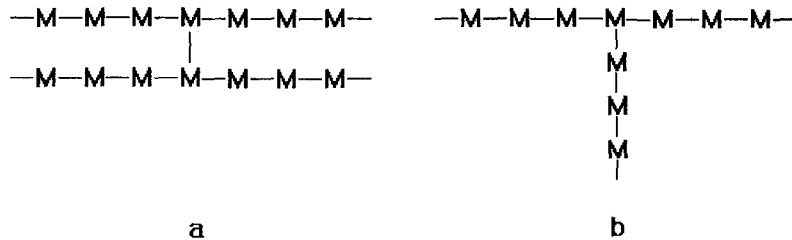
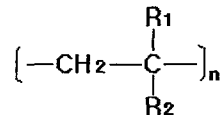


그림 2. 폴리머 사슬의 결합 : (a) 교차결합 ; (b) 말단결합 (M은 단량체 단위)

가교결합은 직선형 폴리머를 3차원 분자로 변형시킨다. 그 결과로 분자량이 증가하고 유기용매에 대한 용해도를 감소시키며 기계적 물성이 향상된다. 반대로 분해는 분자량을 감소시키고 폴리머의 유기용매에 대한 용해도를 증가시키며 기계적 물성이 저하된다.

## 2.3 기체 화합물의 방출과 불포화도 변화

가교결합과 분해는 조사 결과로 발생하는 폴리머 변형중에서 가장 중요한 반면에 기체와 불포화물의 생성, 이성질체화(isomerization)와 고리화(cyclization) 같은 다른 변화도 발생한다. 이 생성물들은 비슷한 화학적 구조들을 가진 저분자량의 화합물로부터 생성된 생성물들과 비슷하다. PP의 이온화 방사선의 주요 효과 중 하나는 기체 생성이다. 여러 기체 생성물 중에서 수소 생성이 가장 크다. Isotatic PP는 여러 문헌에 의하면 25°C에서 2.78과 2.63의 G(H<sub>2</sub>) 값을 가지며 2.63이

더 최근 값이다. 두 번째로 많은 기체 생성물은 메탄이며 생성된 수소 대 메탄의 몰비는 0.026, 0.064, 0.032와 0.14로 다양하게 보고되었다. 이 변화량은 폴리머 또는 조사조건의 차이의 결과이다. 또한 수소와 메탄 이외에 산소를 포함한 작용기를 가진 폴리머들은 CO와 CO<sub>2</sub>가 적은 양 생성된다.

## 2.4 산화

외부로부터 확산되거나 폴리머에 용해되어 있는 산소는 방사선 산화를 발생시킨다. 특히 산화는 용존산소의 영향으로 우선적으로 진행된다. 용존산소가 소모됨에 따라 산소기체의 기여도가 증가한다. 진공, 질소, 공기 조건에서  $\gamma$ -방사선을 조사하여, PP에 대한 흡수선량 대 사슬절단 수의 그래프를 그림 3에 도시하였다. 조사 초기에 분해가 환경에 적응 영향을 받지만 선량이 증가함에 따라 조건에 따른 차이가 현저히 커진다.

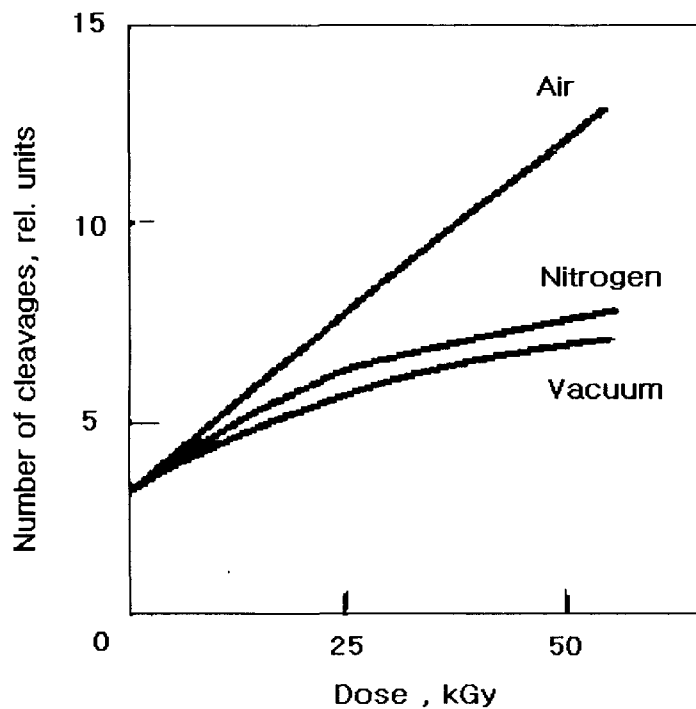


그림 3. 공기, 진공과 질소 환경에서 조사된 polypropylene에서 흡수선량과 방사분해의 정도

## 3. 실험 및 결과

월성 원전에 설치한 용존산소 제거장치의 주요 핵심 부분인 탈기막의 재질 건전성을 평가하기 위해 계통수의 방사선량으로부터 탈기막(polypropylene, PP)에 흡수되는 흡수선량을 다음과 같이 계산하여 보았다.

표 1. 막을 통과하는 계통수 중의 방사능량

핵종	방사능량(μCi)
Ar-41	0.75
Mn-56	0.91
Co-60	0.26
Zn-65	0.02
Sb-124	0.09
Xe-133	0.04
I-134	1.31
Cs-137	0.11
총 방사능량	3.49

PP에 미치는 방사선속을 계산하기 위해 MCNP4A Code를 이용하였으며 MCNP4A Code를 이용한 Phonton flux를 계산하기 위하여 탈기장치와 PP 막을 봉 구조로 규격화 하였으며 봉 외부에 방사능이 균일하게 분포되어있다고 가정하였다. 봉막의 Geometry 구성은 PP 재질로 된 직경 25cm, 길이 71cm, 총부피 35L 그리고 두께 0.01cm 봉 구조로써, 방사성행종이 물에 균일하게 되어 있다는 가정하여 MCNP4A Code의 F4 tally를 사용하여 Phonton flux를 계산하였다.

표 2. MCNP4 Code로 계산된 진행중별 Energy를 고려한 PP막의 선량을 계산값

Energy* (MeV)	Phnton flux (1/cm <sup>2</sup> )	DF(E)* {(rem/hr)/(phonton/cm <sup>2</sup> · s)}	Dose Rate (rem/hr)
1.00E-02	0.00E+00	2.78E-06	0.00E+00
1.50E-02	0.00E+00	1.11E-06	0.00E+00
2.00E-02	0.00E+00	5.88E-07	0.00E+00
3.00E-02	1.89E-06	2.56E-07	6.24E-08
4.00E-02	8.06E-06	1.56E-07	1.62E-07
5.00E-02	2.20E-05	1.20E-07	3.40E-07
6.00E-02	2.46E-05	1.11E-07	3.53E-07
8.00E-02	5.38E-05	1.20E-07	8.34E-07
1.00E-01	5.26E-05	1.47E-07	9.98E-07
1.50E-01	1.07E-04	2.38E-07	3.28E-06
2.00E-01	7.33E-05	3.45E-07	3.26E-06
3.00E-01	1.30E-04	5.56E-07	9.33E-06
4.00E-01	5.52E-05	7.69E-07	5.48E-06
5.00E-01	4.79E-05	9.09E-07	5.63E-06
6.00E-01	3.65E-05	1.14E-06	5.37E-06
8.00E-01	8.36E-05	1.47E-06	1.59E-05
1.00E+00	2.59E-04	1.79E-06	5.98E-05
1.50E+00	1.94E-04	2.44E-06	6.10E-05
2.00E+00	4.88E-05	3.03E-06	1.91E-05
3.00E+00	1.50E-05	4.00E-06	7.72E-06
4.00E+00	0.00E+00	4.76E-06	0.00E+00
5.00E+00	0.00E+00	5.56E-06	0.00E+00
6.00E+00	0.00E+00	6.25E-06	0.00E+00

Energy* (MeV)	Phnton flux (1/cm <sup>2</sup> )	DF(E)* {(rem/hr)/(phnton/cm <sup>2</sup> · s)}	Dose Rate (rem/hr)
8.00E+00	0.00E+00	7.69E-06	0.00E+00
1.00E+01	0.00E+00	9.09E-06	0.00E+00

\* : Phnton flux를 Dose Rate로 변환하기 위한 변환인자(Conversion Factors)는ICRS-2의 변환인자를 사용함.

계산인자로 사용된 방사선원의 형상은 실린더 형이고 적분은 Point Kernel로 계산하였다. 축적인자(Buildup Factor)로는 Taylor Method를 사용하였고, 방사선원과 막과의 거리는 근접하게 놓고 계산하였다. Photon flux를 선량율로의 환산은 식 2에 의하여 계산하여 표 2에 나타내었다.

$$\text{Dose rate} = \text{Phnton flux} \times \text{DF(E)} \times \text{총방사능량} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq/Ci} \dots(2)$$

여기서, Dose rate의 단위는 rem/hr, Phnton flux는 1/cm<sup>2</sup>, DF(E) (전환인자)는 (rem/hr)/(phnton/cm<sup>2</sup> · s)이고 총방사능량은 3.49μCi로 하였으며, 일련의 과정에 따라 계산된 선량율을 표 2에 나타내었다.

#### 4. 결 론

각 에너지별 선량율을 합하여 계산된 총 방사선량율은  $1.99 \times 10^{-4}$  rem/hr로 나타났고, 계통에서 장치의 운전조건과 동일하게 16 m<sup>3</sup>/h에서 98%의 용존산소 제거효율로 장치를 연속 운전시, 초기 계통수중의 용존산소 농도가 300 ppb이었다. 이를 계통내 용존산소 기준치인 25ppb로 낮추기 위해서는 약 10일(240시간) 정도 장치를 운전해야 하며 그 동안의 현장 운전경험으로 볼 때 2개월에 1회 정도는 운전될 것으로 예상되며 연간 운전 기간은 총 60(1440시간)정도 운전될 것으로 예상된다. 따라서 이를 1년동안 막이 받는 선량으로 계산하면 약 0.29 rem이 되며 선질계수를 1로하여 환산하면  $2.9 \times 10^{-3}$ Gy의 흡수선량 값을 가진다. 이 값은 PP에 피해를 줄 수 있는 안정도 값인  $1.2 \times 10^4$  Gy 값에  $2.4 \times 10^{-5}$ % 정도로, 미미한 영향을 미치는 것으로 계산되어졌기 때문에 양단차폐 계통수중의 용존산소를 제거하기 위해 이 장치를 지속적으로 사용하여도 PP 막은 계통수내의 방사성물질에 의하여 받는 영향은 거의 없다. 따라서 PP 재질의 방사선 저항성을 높이기 위해 보호재나 반방사선재(antirad)를 사용하지 않아도 될 것으로 여겨진다.

또한, 막의 근처에서 막의 방사화로 인해 작업자가 받을 수 있는 피폭량을 거리 0.5cm 거리에서 길이 170cm 의 가상의 한 면을 잡아 선량당량률을 계산하여 보았다. Geometry와 계산인자는 PP 막의 선량을 계산과 동일한 조건으로 설정하고 MCNP4A Code의 F2 tally를 사용하여 계산하였다.

각 에너지별 선량율을 합하여 계산된 총 선량율은  $3.57 \times 10^{-5}$  rem/hr이며 PP막의 흡수선량 계산과 동일한 용존산소 제거장치 운전 조건인 연간 60일(1440시간)의 운전시간을 적용하면, 연간 탈기막에서 0.5cm 거리의 170cm 길이의 면으로부터 작업자가 받는 선량당량은 51.4 mrem 값을 가진다. 이는 일반인의 연간 허용값인 100 mrem의 51.4%에 해당하며 방사선 작업자의 연간 허용값인 2 rem의 2.57%에 불과하며 운전원과 탈기막과의 실제 거리는 이보다 훨씬 멀게 유지되기 때문에 실제로는 운전시 피폭 영향은 매우 미미한 것으로 평가되었다. 따라서, 양단차폐 계통에 사용되는 탈기막 재질인 PP의 변형은 계통수의 방사능이 매우 낮기 때문에 거의 없을 것으로 평가되었으며 작업자의 피폭도 무시할 정도인 것으로 판단되었다.

## 5. 참 고 문 헌

1. 강덕원의 1인, 월성 원자로 차폐체 냉각재 계통내 용존산소 제거 연구, TR97NS08.S2000.39, pp.59-82
2. 강덕원의 1인, 고리1호기 원자로 보충수탱크 용존산소 제거장치 개발, TR2001.11, p.10-16