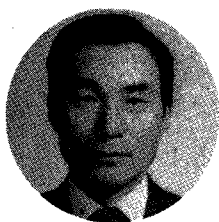


放射線化學의 工業化는 어디까지 왔나? (I)

Present Status of Industrial Application of Radiation Chemistry



邊 衡 直 <韓國에너지研·放射線化學研究室長>

I. 序 言

熱에너지를 主로 利用하여온 從前의 一般化學과는 달리 反應에 必要한 에너지로 放射線을 利用하는 放射線化學은 1950年代에 이미 하나의 研究分野로 確立되었으나, 稼動原子爐의 增大, 電子線加速裝置技術의 發展 등으로 放射線源의 값이 安價하여진 1960年代에 들어서서 비로소 그 研究가 本格化되었다고 볼 수 있다.

先進國에서의 이 分野의 活潑한 研究結果는 近來 여러 工業分野, 即 電線工業, 各種包裝材工業, 고무工業, 塗裝工業, 各種플라스틱複合體工業分野 等の 새로운 技術로 導入되어 實際實用化되고 있으며 電子, 醫療分野 等の 素材, 生物工學, 公害關聯工業에 있어서도 많은 應用研究가 進行되고 있으므로 멀지않은 將來에 이들 工業分野에서도 새로운 技術로서 脚光을 받게 되리라 믿어진다.

放射線化學工業이 照射施設을 爲한 莫大한 初期投資, 放射線을 取扱하는데서 오는 여러가지 까다로운 規制 等 企業化에 不利한 點이 많음에도 不拘하고 오늘날 꾸준히 開發, 工業化되고 있는 理由는 이 技術의 根幹이 되는 放射線化學反應이 갖고 있는 다음과 같은 有利한 特徵일 것이다.

가. 溫度에 關係없이 反應의 開始 및 進行이 된다. 即, 極低溫을 包含하는 廣範圍한 溫度下에서 反應을 시킬 수 있다.

나. 放射線照射만으로 反應開始가 가능하므로 觸媒가 必要없어서 生成物에서 부터 觸媒를 除去하는 工程이 必要없고 또한 觸媒斷片 등으로 生成物이 汚染되지도 않는다.

다. 反應速度調節 및 反應制御가 容易하다. 即, 放射線의 強度를 調節함으로써 쉽게 反應速度를 任意로 調節할 수 있으며 또한 電氣스위치의 開閉로 簡單히 反應의 開始·停止를 시킬 수 있다.

라. 放射線은 固體도 充分히 透過하므로 觸媒使用으로서는 거의 不可能한 固相內 均一反應도 일으킬 수 있다.

마. 線源으로 電子線加速器(粒子線源임)를 使用할 경우 從前의 化學方法(加熱-觸媒方法)으로는 얻을 수 없는 極히 빠른 反應速度를 얻을 수 있을 뿐아니라 에너지를 調節함으로써 必要한 部分(層)만 反應시킬 수 있다.

産業技術競爭이 날이 갈수록 甚하여지는 이 時期에 우리 産業界에 있어서도 이 技術分野는 關心事가 아닐 수 없다.

本稿에서는 放射線化學의 工業化 및 이를 爲

한 應用研究의 現況에 關하여 記述하되, 讀者의 理解를 돕기 爲하여 利用되는 技術別로 이들을 分離하고 簡單한 原理와 함께 各 工業分野를 說明하였다.

II. 高分子의 架橋 및 分解를 利用한 工業

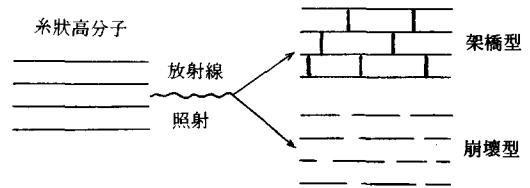
高分子에 放射線을 照射하면 모든 高分子은 主鎖의 切斷과 分子間의 架橋反應이 同時에 일어난다. 그러나 高分子의 種類에 따라서 主鎖의 切斷反應이 優勢하게 일어나는 高分子類와 架橋反應이 優勢하게 일어나는 高分子類로 區分된다. 前者는 放射線崩壞型高分子라고 하여 放射線照射에 依하여 漸次 低分子로 되어 高分子의 特性을 잃어버리게 되고, 後者는 架橋型이라 하여 漸次 더욱 큰 高分子로 된다.

例로서 糸狀高分子의 境遇는 放射線照射에 依하여 그림 1에서 보는바와 같이 崩壞型高分子에 있어서는 分子量이 적은 分子로 切斷이 되나, 架橋型高分子에 있어서는 架橋가 進行되어 網狀의 巨大한 高分子로 된다. 即, 架橋型의 境遇는 熱可塑性高分子에서 부터 漸次 熱硬化性高分子로 變하여 熱硬化性高分子의 特性인 優秀한 耐熱性, 耐蝕性, 機械的性質 등을 갖게 된다. 뿐만아니라 照射架橋된 高分子는 照射時에 記憶性이 附與되어 一段 加熱變形이 되더라도 다시 加熱하면 照射時의 原形으로 復歸되는 性質을 갖게 되므로 이 性質도 工業적으로 利用된다(그림 2).

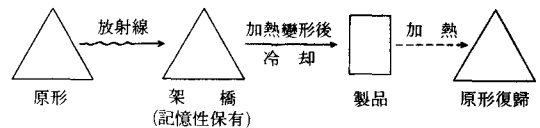
崩壞型高分子에 있어서도 分子量이 減少하므로 架橋型과는 反對로 耐熱性, 機械的性質 등은 低下되나, 이 原理는 高分子物質의 分解 또는 單位體(原料)로의 回收 등 역시 工業적으로 利用되고 있다.

高分子의 放射線에 依한 架橋 또는 崩壞性은 그 分子構造에 크게 依存되나, 照射時의 環境에도 相當한 影響을 받는다. 架橋型에 屬하는 高分子는 폴리에틸렌(PE), 폴리스틸렌(PS),

〈그림 1〉 糸狀高分子의 放射線照射效果¹⁾



〈그림 2〉 架橋性 高分子의 記憶性例示



나이론, 폴리에스테르, 고무, 실리콘樹脂 등이며, 崩壞型에 屬하는 高分子로는 폴리메타크릴酸메틸, 테프론, 폴리이소프렌, 자연섬유 등을 들 수 있다.

1. 電線工業

電線工業分野에서는 電子線加速器를 使用하여 主로 PE 및 PVC 電線被覆材의 架橋處理를 하고 있다. PVC는 空氣中에서는 崩壞反應과 架橋反應의 速度가 비슷하여 架橋가 잘 되지 않으나, 架橋助劑를 添加하여 架橋가 可能하게 되었다.

電線架橋方法으로는 放射線照射方法 뿐만아니라 有機過酸物을 添加한 被覆材를 使用하여 成形한後 加熱하는 化學架橋方法, 珪素系인 Vinyltrimethoxysilane單位體로 graft共重合시킨 PE를 成形後 물에 담그어 擴散하여 들어간 물과의 反應에 依하여 架橋시키는 水架橋方法이 開發되어 있다. 이 세가지의 架橋方法에 對한 電線用으로 使用時의 得失을 比較하면 表 1과 같다.

水架橋方法은 設備는 安價하나 材料費가 비싸 小量生産에 適合하다고 볼 수 있다. 照射架橋方法은 設備는 高價이나 加工速度가 빠르므로 大量生産에 適合하다. 그러나 이 方法으로 架橋가 可能한 것은 TV를 비롯한 家電製品, 航空機, 自動車 등의 内部配線用인 細線에 限

(表 1) PE架橋方法的 比較²⁾

方法	照射架橋	化學架橋	水架橋
架橋劑	—	Dicumyl peroxide	Vinyltrimethoxysilane
材料費(圓/kg)	200	270	550
單位設備費	大	中	小
架橋速度	高	中	低
高壓Cable用	問題點 있음	適合	生産성이 나쁨

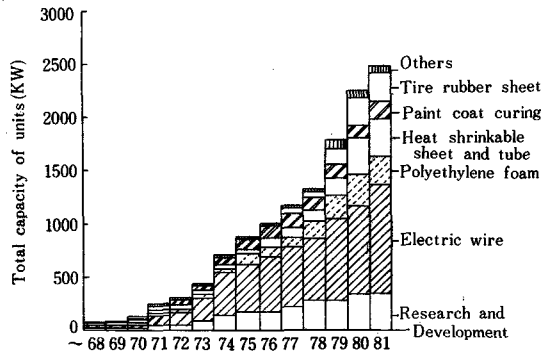
하여 이용되고 있다. 그 이유는 고압용電線과 같이 絶緣體의 두께가 두꺼운 境遇에는 電子線照射時 發熱이 크므로 이 때문에 發泡를 同伴하기 쉬운 뿐만아니라 電荷蓄積에 依한 放電破壞現象이 일어나므로 質이 좋은 製品을 얻기는 어렵기 때문이다.

따라서 現在로는 高壓用電線架橋에는 化學的方法이, 細線架橋에는 電子線架橋方法이 使用되고 있는 實情이다. 그러나 化學的方法은 生産速度가 늦을 뿐만아니라 消費에너지가 크므로 되도록 電子線照射架橋法으로 替置코자 하는 研究가 進行되고 있으며, 現在로는 約6,000V用 電線까지도 照射方法으로 架橋可能한 것으로 알려져 있다.

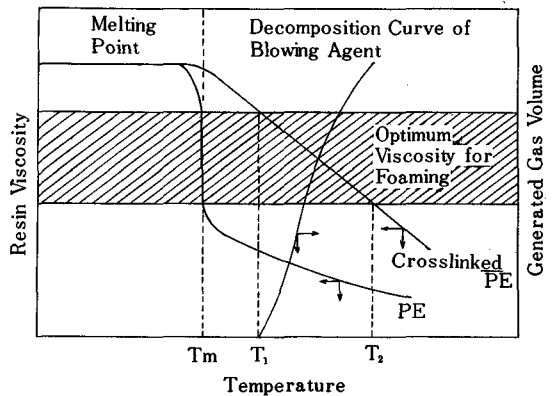
電子線加速器를 利用한 電線架橋는 이미 1959年에 美國 Raychem社에 依하여 始作되었으나, 이 會社 以外에 Western社 等 美國의 各電線會社가 放射線架橋電線을 生産하고 있다. 日本에서는 1964年에 住友電工社가 最初로 이 技術의 工業化를 着手하였고, 以後 各電線製造會社가 이 技術을 導入하여 1981年 現在 이미 11社의 20臺(總容量 1,000KW)의 電子線加速器가 이 用途로 稼動되고 있다.³⁾

日本에서 稼動中인 電子線加速器의 總容量 約2,400KW(臺數: 60臺)中 電線架橋用이 約1,000KW인 것을 보아도 加速器를 線源으로 하는 放射線化學工業에서 電線照射架橋工業이 차지하는 比重을 짐작할 수 있다(그림 3).

(그림 3) 日本에서의 電子線加速器의 用途別 統計³⁾



(그림 4) 發泡最適溫度領域에 對한 照射效果⁴⁾



IAEA와 UNDP가 共同推進하고 있는 RCA 事業(太平洋·아시아 後進諸國에 對한 技術移轉事業)에 있어서도 이 技術이 採択되어 9月에 中共主權로 이에 對한 國際訓練이 있을 豫定으로 되어 있다.

國內에서는 數年前에 化學架橋技術이 導入되어 主로 高壓線 또는 케블線 等 굵은 線의 架橋製品이 몇個社에서 生産되고 있었으나, 放射線架橋電線은 金星社가 1984年에 처음으로 電子線加速器를 導入하여 生産이 始作되었다. 이 제 架橋細線의 國産化가 可能케 되어 小型化, 高性能化되어가는 電氣·電子製品의 品質向上에도 크게 기여될 것으로 생각된다.

2. 發泡PE工業

폴리에틸렌(PE)에 發泡劑를 混練한後 成形(主로 Sheet狀)한 것을 電子線架橋시킨後 加熱

發泡시킨 것이 製品이다. 加熱發泡시키기 前에 架橋시키는 理由는 PE를 架橋시킴으로서 그림 4에서 볼 수 있는바와 같이 넓은 溫度範圍에서 發泡하기에 適合한 粘度를 維持할 수 있게 되어 安定된 發泡工程을 遂行할 수 있기 때문이다(그림 4).

化學方法으로도 發泡PE製品이 生産되고 있으나, 化學製品에 比하여 電子線架橋에 依한 製品은 氣泡가 微細하고 彈力性, 耐水性 등이 좋으므로 自動車의 內製材, 斷熱材, 包裝材 등으로 널리 使用되고 있다.

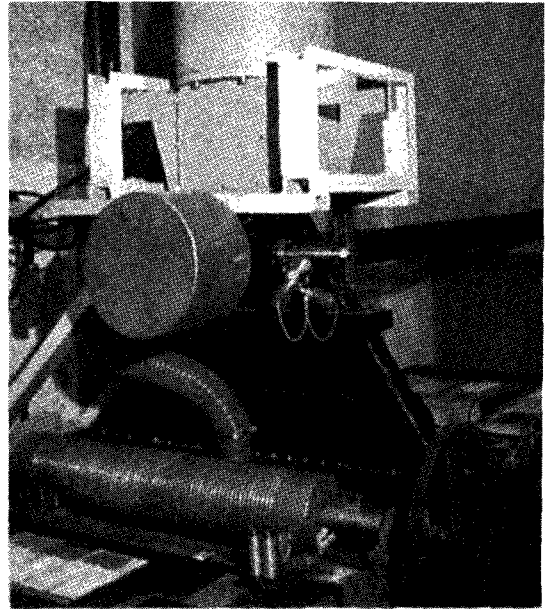
이 技術은 日本의 積水化學社와 Toyo Rayon社가 日本原子力研究所(高崎研究所)와 協助하여 開發한 技術로 現在는 各國에 輸出되어 있다. 日本에서는 上記 2個社 外에 住友電工도 같은 技術로 發泡PE파이프를 生産하고 있다. Toyo Rayon에서는 PE製品 以外에 PP(Polypropylene)製品도 같은 方法으로 生産하고 있다.

近來는 日本 以外에도 이 技術을 導入하여 發泡製品을 生産하는 企業이 相當히 增加하였다. 粒狀發泡體를 生産하는 西獨의 BASF社, 發泡 Sheet를 生産하는 英國의 Expanded Rubber & Plastic社, 各種플라스틱發泡體를 生産하고 있는 美國의 Johnson Wax社 등이 이에 屬한다. 現在 이 目的으로 稼動되고 있는 加速器는 7 臺(總容量 270KW)에 달하였다.

3. 熱收縮性 플라스틱製品工業

架橋된 高分子는 앞서 記述한바와 같이 所謂 記憶性(Memory Effect)를 갖게 되므로 이것을 融點 以上으로 溫度를 높혀 所定의 倍率로 延伸 또는 膨脹시킨後 冷却하여 型을 固定시킨 것이 製品이 된다. 使用時에는 이것을 글래스轉移點 以上으로 加熱하면 延伸 또는 膨脹前의 狀態, 即 照射時의 狀態로 收縮復歸한다.

Ray Chem社는 이 技術을 利用하여 電氣絶緣用的 Tape과 配管熔接部の 腐蝕防止用Tape을



製造하고 있으며, W. R. Grace社에서는 食品包裝用 또는 機械包裝用 Film을 生産하고 있다. 日本의 住友電工, 日東電工, 積水化學 등에서 이들 Tube Tape을 生産하고 있다. 近來 이들 製品은 上記의 用途 뿐만아니라 電子部品, 配線의 接續部 및 端末部の 絶緣被覆, 가스 및 水道管의 防蝕被覆用 等에도 使用하게 되어 날로 그 需要가 增加되고 있다. 現在 日本에서 이 用途로 稼動中인 加速器는 8臺(總容量 340K-W)이다.

4. 고무工業

天然 또는 合成고무의 架橋는 現在까지 大部分 硫黃加硫法(加黃法)에 依存하고 있으나, 이들 고무類는 放射線架橋型 高分子類에 屬하므로 放射線照射 만으로 架橋시켜 加黃고무의 性質을 갖게 할 수 있다. 그 例로 타이어工業에서의 放射線에 依한 고무Sheet의 架橋를 들 수 있다. 即, 最近 自動車타이어의 機械的인 強度를 向上시키기 爲하여 放射線架橋方法과 化學架橋(加黃)方法이 併用되고 있다.

方法으로는 타이어를 構成하는 고무布를 미리 輕하게 放射線架橋시켜 取扱時에 變形이 되

지 않도록 하여 成形한後 型틀에 넣어 加熱加黃處理하여 製品을 만든다. 고무配合時 고무類 및 그의 配合率의 選擇範圍가 넓어지고 架橋度의 調節이 容易하며 架橋의 分布가 均一하여지는 利點이 있어 優秀한 製品을 만들 수 있다. 線源으로는 역시 電子線加速器가 利用되고 있다.

이 工程을 利用하고 있는 企業으로는 美國의 Firestone社, Goodyear社를 비롯하여 日本의 3個社를 들 수 있다.

고무의 放射線架橋工業分野에서 近來 注目을 끌게 된 것은 고무라텍스의 照射架橋技術이다. 라텍스는 물의 고무分子(高分子)가 적은 粒子로 懸濁浮遊되고 있는 狀態의 것이며, 放射線照射에 依하여 이 고무成分을 架橋시킬 수 있다. 勿論 化學方法(加黃)으로도 可能하여 現實의 工業生産品은 大部分 化學方法으로 製造되고 있다.

그러나 放射線架橋法에 依하면 架橋度의 調節이 容易하며, 黃의 添加가 必要없어서 良質의 製品이 期待된다. 따라서 世界 天然고무生産量의 約90%以上을 占하고 있는 말레이시아, 인도네시아, 방글라데시 등 東南아시아諸國의 이 技術에 對한 關心이 커서 RCA事業으로도 採択되었다.

現在 자카르타 附近에 試驗工場을 建立하여 東南亞諸國의 技術者들이 이 施設을 利用하여 이 分野技術에 關한 共同研究를 遂行하고 있으며 또한 每年 인도네시아 主權로 技術訓練도 施行하고 있다.

“라텍스”의 照射架橋에는 線源으로 Co-60等 放射性同位元素의 γ -線源을 利用하고 있으며, 完全架橋에 要하는 線量은 比較的 커서 約40~50Mrad程度이다. 따라서 線量減少를 爲한 많은 研究가 進行되고 있다.

이 以外에 照射架橋에 依하여 PE, PP 등은 硬度가 增加되며, 接着性 및 印刷性이 向上되

므로 이들 特性을 利用하는 플라스틱製造業도 많을 것으로 생각되나, 比較的 小規模이어서 잘 알려져 있지 않다.

또한 이 食品工業 및 醫療品工業에서도 微生物菌體, 醫藥品의 高分子物質에 依한 固定化에 放射線架橋技術이 有効하여 많은 應用研究가 進行되고 있으나, 뚜렷한 工業化의 實例를 얻지 못하였으므로 여기서는 記述을 省略하였다.

5. 高分子分解(崩壞)를 利用하는 工業

架橋反應을 利用하는 分野에 比하면 分解反應을 利用하는 工業은 보잘것이 없다. 그러나 崩壞形인 Tetrafluoroethylene(TFE) 등에 對하여 一部 利用되고 있다.

TFE는 耐熱性, 耐藥品性, 耐磨耗性이 優秀하며, 電氣的 性質도 좋으므로 特殊한 用途에 高價한 樹脂로 使用되고 있다. 그러나 이 樹脂는 加工性이 아주 나쁜 便이어서 加熱押出 또는 加熱壓延이 困難하여 工作機械로 切削加工하고 있다. 따라서 加工時에 많은 廢物이 나와 非經濟的이었다. 現在는 屑材를 放射線照射로 分解하여 微粉末 또는 Glease狀으로 만들어 Compounding, 潤滑材 등으로 使用되고 있다.

其他 崩壞型高分子類의 放射線分解의 原理를 多孔質高分子膜製造, 半導體의 Lichography(表面微細描畫加工法) 등에 利用코자 研究가 進行되거나, 이미 企業화된 것도 있으나, 後에 機能性材料開發을 論할 機會가 있으면 一括하여 그때 說明코자 한다.

(參 考 文 獻)

- 1) 변형직 : 放射線化學, KAERI/EP/41/78 한국에너지연구소(1978)
- 2) 志賀小島, 放射線化學, 日本放射線化學會, 13, No. 26, 2, (1978)
- 3) I. Sakamoto, K. Mizusawa, Radiat. phys. chem, Vol 22, No. 3-5, 947(1983)
- 4) N. Sagane et al, Proc. 3rd. International Meeting on Radiation Process, Tokyo, 93(1980)