

방사선의 고분자화학공업 이용

변 형 직 · 노 영 창

서 론

방사선 고분자화학이 지금과 같이 왕성하게 발전된 것은 제2차 세계대전 후의 일이며 그 중에서도 Charlesby가 polyethylene의 방사선에 의한 가교를 발표한 것이 1952년이며 Dainton, Magat 및 Chapiro 등이 방사선중합의 연구를 시작한 것이 1947년이기 때문에 이 분야는 40여년의 역사를 갖고 있다. 그러나 현재는 방사선화학을 이용한 고분자제품이 다수 생산되고 있고 그 수요는 점차 증대되고 있다.

방사선 고분자화학의 연구초기에는 주로 γ 선이 사용되었지만 최근에는 에너지 효율이 높으면서 γ 선에¹ 비하여 높은 선량률을 얻을 수 있는 전자선가속기의 이용도 급격히 확대되고 있다.^{2~4} 방사선을 이용하는 이점은 섬유상 또는 필름상 그대로 용이하게 가공처리할 수 있고, 또한 저온에서도 반응이 진행되며 촉매 잔류물과 같은 불순물이 함유되지 않는 등의 장점이 있다.

방사선에 의해서 공업화된 공정은 방사선에 의한 고분자합성, 고분자가교, 페인트의 경화, 복합재료 제조, 의료재료 멸균 등으로 크게 구분해 볼 수 있다. 최근에는 자기 테이프 제조, 서방성의약품, 바이오센서, 효소의 고정, 의료용 재료의 합성 등에 대한 연구도 활발하다. 본 총설에서는 방사선 선원(radiation source), 방사선 고분자반

응 및 방사선의 공업적이용에 대해 서술하고자 한다.

방사선 선원

방사선 동위원소

천연과 인공동위원소로 분류되며 방출되는 방사선에는 전자파와 입자가 있다. 동위원소에서 나오는 방사선은 원자핵의 붕괴에 따라 방출되는 전자파나 입자로 γ 선은 전자파이고, β 선은 방출 전자, α 선은 He^+ 이온이다.

Co^{60} 은 원자로에서 Co^{59} 금속 코발트를 중성자 조사로 활성화시킨 것인데, 방사선 동위원소로서 공업적으로 가장 많이 이용되고 있다. Co^{60} 이외에 Cs^{137} 은 원자로 중에서 핵연료가 연소하여 생성된 핵분열 생성물의 일종인데, 핵연료 재처리 시에 화학적으로 분리하여 C^{137} Cl 형태로 사용된다.

Table 1에 현재 선원으로 사용하고 있거나 장차 사용 가능성이 있는 몇가지 동위원소의 특성을 표시하였다.

입자선 가속장치

고전압의 전장 또는 변화하는 자장을 이용하여 하전입자를 가속시켜 높은 에너지의 입자선을 얻는 장치를 말한다. 각종 하전입자 중 방사선 화학분야에서 주로 사용되는 것은 전자이며 에너지

The Utilization of Radiation in Polymer Industries.

한국에너지연구소 방사선응용연구실(Hyung Chick Pyun and Young Chang Nho, Radiation Application Div., Korea Advanced Energy Research Institute).

Table 1. 방사성 동위원소의 특성.

Isotope	Half-life	Energy of emitted radiation, MeV		Method of production
		β	γ	
H ³	12 yr	0.018	—	Li ⁶ (n, α)H ³
C ¹⁴	6400 yr	0.156	—	N ¹⁴ (n, p)C ¹⁴
Co ⁶⁰	5.3 yr	0.306	1.17	Co ⁵⁹ (n, γ)Co ⁶⁰
Sr⁹⁰ Y⁹⁰ Cs¹³⁴	19.9 yr	0.61	—	Fission U ²³⁵
	61 h	2.18	—	Sr ⁹⁰ $\xrightarrow{\beta}$ Y ⁹⁰
	2.3 yr	0.658 (75%)	0.561	Cs ¹³³ (n, γ)Cs ¹³⁴
Cs ¹³⁷	33 yr	0.09 (25%)	0.794	Fission U ²³⁵
		0.53 (95%)	—	
		1.19 (5%)	—	
Ba ¹³⁷	2.6 min	—	0.67	Cs ¹³⁷ $\xrightarrow{\gamma\beta}$ Ba ¹³⁷
Ta ¹⁸²	111 days	0.525	0.066	Ta ¹⁸¹ (n, γ)Ta ¹⁸²
			1.223	
			0.15	
Ir ¹⁹²	74.5 days		to	Ir ¹⁹¹ (n, γ)I ¹⁹²
			0.65	

로서는 200KeV~10MeV 정도의 것이 사용된다. 10MeV 이상의 것은 방사선화학 반응뿐 아니라 핵 반응을 동반하여 처리 대상물이 방사선을 갖게되므로 이런 용도로는 사용되지 않는다.

가속장치로서는 Van de Graff형, Cockcroft-walton형, resonant transfer형, insulated core transfer형 및 dynamitron형이 있다. 과거에는 가속기라 하면 핵물리 실험용이어서 전류는 수 μ A 정도에 지나지 않으나 에너지는 되도록 큰 것이 요구되었다. 최근에는 전압은 100KV~수MV에 지나지 않으나 전류가 ~100 mA에 이르는 큰 전류의 것이 개발되어 경제적으로 방사선이 저렴하게 되었으며 공업적인 선원으로 많이 이용되게 되었다. Fig. 1에 Dynamitron형 전자선 가속기의 구성도를 표시하였다.

원자로

원자로 건설재료의 선택을 목적으로 각종 고분자물질의 내방사선성 등을 검토함에 있어 원자로가 선원으로⁵ 사용되었으나 원자로에서 직접 나오는 방사선은 주로 γ 선과 고속 중성자의 혼합물이어서 조사 후 시료가 중성자에 의하여 방사화 될 가능성이 크다. 그러나 가동시 발생하는 방사선 및 열에너지를 화학반응에 이용 가능하도록 만든 화학용 원자로에 관한 선진각국의 관심은 크며 개발연구가 진행되고 있다. 직접조사에 의한 방

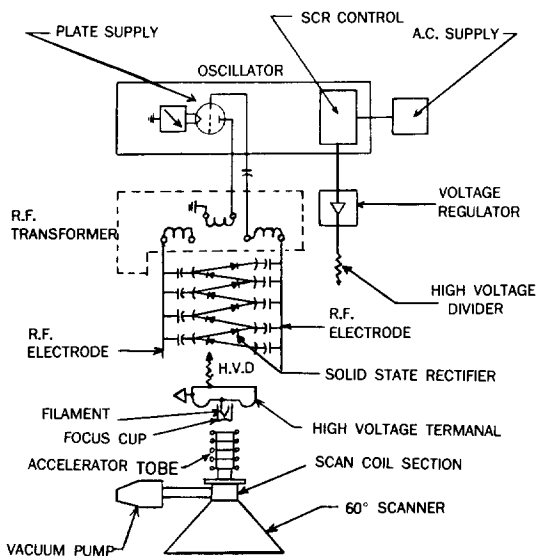


Fig. 1. Schematic — Dynamitron®.

사화를 방지하기 위한 간접조사법으로는 노심으로부터 ^{133}Xe , ^{85}Kr 등의 기체분열 생성물을 노외로 끄집어 내어 조사에 이용하는 방법, 방사화하기 쉬운 물질을 원자로에 순환시켜 방사화에 이용하는 방법, 액체연료를 순환시켜 핵분열생성물에서 나오는 γ 선으로 조사하도록 하는 방법 등 여러가지 검토되고 있으나 구체적으로 산업화되고 있는 것은 없다.

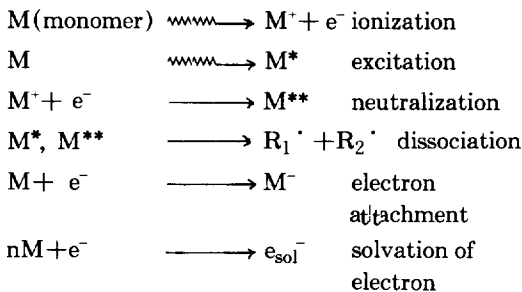
방사선 고분자화학반응

방사선중합

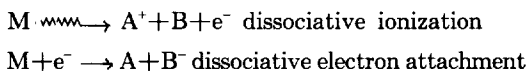
각종 단량체에 방사선을 조사하면 중합반응이 일어나서 고분자를 생성한다.^{6,7} 전형적인 연쇄반응이기 때문에 소수의 라디칼이나 이온에 의해서 다량의 단량체가 소비되어 중합체가 얻어진다.

방사선에 의한 중합반응에는 그 초기단계의 개시반응에서 특징이 나타난다.

그 초기단계의 공정은 다음과 같이 표시할 수 있다.

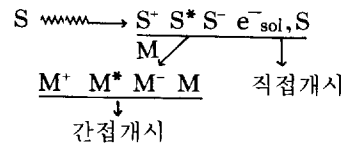


경우에 따라서는 아래와 같은 반응도 일어난다.



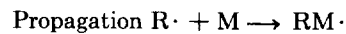
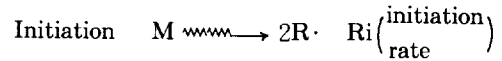
중합의 개시반응은 생성한 이온, 라디칼 또는 활성종을 통해서 시작되는데, 용매 S가 과잉으로 존재하는 조건에서는 대부분 활성종은 우선 용매에 생성하고 단량체로 이동한다 개시반응은 용매의 활성종에 의해 직접 일어나는 경우와 일단 단

량체에 이동하고 나서 개시하는 경우로 구분된다

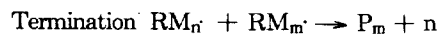


방사선 중합에는 라디칼 중합과 이온 중합으로 나뉘볼 수 있는데 상온에서는 주로 라디칼 중합이 일어난다. 여기에서는 라디칼 중합에 대해서만 취급하기로 한다.

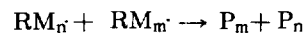
비닐계와 비닐리덴계 단량체가 라디칼 중합하는 것으로 알려져 있는데 단량체만이 존재하는 경우를 예를 들어 설명한다.



$$R_p = K_p [\text{RM}_n \cdot] [\text{M}]$$



(combination)



disproportionation

$$R_t = K_t [\text{RM} \cdot]^2$$

균일계에서의 중합으로 정상상태를 가정하면

$$R_i = R_t = K_t [\text{RM} \cdot]^2$$

대부분의 단량체는 성장단계에서 소비되기 때문에 전체의 중합속도 R은 R_p 와 같다고 놓을 수 있다.

$$R = R_p = K_p [\text{RM} \cdot] [\text{M}] = K_p K_t^{-1/2} R_i^{1/2} [\text{M}]$$

한편

$$R_i = G_R I [\text{M}]$$

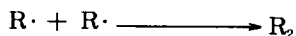
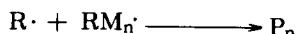
여기서 G_R 은 단량체에 의한 라디칼 생성의 G-

value, I는 방사선의 강도이다.

중합속도는 다음과 같이 된다.

$$R_p = K_p K_t^{-1/2} G_R^{1/2} I^{1/2} [M]^{3/2}$$

스티렌, 메틸메타크릴레이트 및 비닐아세테이트 등은 실온 부근에서 균일계로 라디칼 중합이 일어나고 상기식이 실험적으로 만족되고 있다. 중합속도는 방사선 강도의 평방근에 비례한다. 그러나 방사선 강도가 어느정도이상 높아지면 중합속도는 방사선 강도의 평방근에 비례하지 않게 되는데 이것은 개시종 $R\cdot$ 의 농도가 높게 되고 $R\cdot$ 이 정지반응에 관여하는 것이 무시될 수 없기 때문이다.



대단히 강도가 높으면 개시 라디칼끼리 반응하게 되어 생장반응의 효율이 감소하여진다.

그라프트중합

고분자에 방사선을 조사하면 주쇄 또는 측쇄에 이온이나 라디칼이 생성한다. 이러한 활성종을 개시점으로 중합반응을 시킬 수 있다. 활성점(active sites)을 생성시키는데 방사선을 사용하면 화학반응법과 비교하여 반응을 용이하게 제어할 수 있다는 점등의 특징이 있다. 그라프트 중합은^{8~11} 일종의 고분자재료의 개질방법인데, 기본 고분자 재료에 필요로 하는 성질 즉, 난연성, 접착성, 염색성 및 기능성 등을 부여할 수 있다.

방사선 그라프트 중합방법에는 몇가지 방법이 있는데 이들에 대해 간략하게 기술한다.

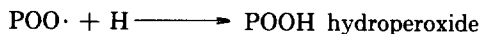
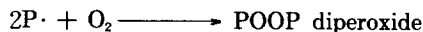
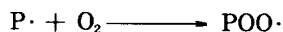
전조사법(Pre-irradiation Method)

단량체가 존재하지 않는 상태에서 고분자에 방사선을 조사하여 활성점을 만든 다음 단량체를 이 활성점에 접촉시켜 그라프트 중합시키는 것이다. 이 방법에는 trapped radical method와 peroxide method 법이 있다. 전자는 공기, 산소가 존재하

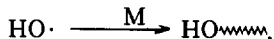
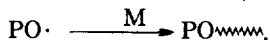
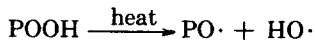
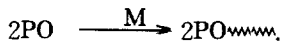
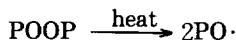
지 않는 곳에서 고분자에 방사선을 조사하여 라디칼을 생성시키고 이 라디칼이 소멸하기 전에 조사된 고분자에 단량체를 도입하여 그라프트 중합시키는 방법이다. 이 경우는 단량체에 직접 방사선이 조사되지 않아 전체의 중합은 고분자에 형성된 라디칼에서만 일어나기 때문에 연쇄이동 반응이 일어나지 않는 한 생성된 고분자는 전부 side chain co-polymer로 된다.

후자의 방법은 공기 또는 산소존재하에서 조사하는 방법으로 아래와 같다.

공기중에서 고분자를 조사하면 고분자에 hydroperoxide와 diperoxide등이 형성된다.



조사후 여분 산소를 충분히 제거한 후 단량체를 도입하여 가열하면 hydroperoxide와 diperoxide가 분해하여 oxide radical이 생기고 이것으로 부터 중합이 개시된다. 따라서 이 방법에 의하면 $\cdot OH$ 라디칼 중합개시종으로 부터 Homopolymer도 함께 생성된다.



동시조사법

이 경우는 고분자와 단량체를 혼합계에서 동시에 방사선을 조사하여 그라프트 시키는 것이다. 고분자와 함께 단량체를 동시에 조사시키기 때문에 많은 homopolymer가 생성한다. 동시 조사법에는 라디칼이 생성하기 쉬운 고분자와 라디칼 생성의 G-value가 적은 단량체를 선택하면 homo-

polymer 생성이 감소된다.

고분자의 가교와 붕괴

고분자에 방사선을 조사하면 이온화, excitation 을 거쳐 분해나 가교가 일어난다. 방사선조사에 의해서 생성한 이온, 라디칼은 이온분자반응이나 라디칼 반응에 의해서 공유결합의 해리나 결합생성 등의 반응이 일어난다.

고분자재의 구조가 균일한 경우 가교와 분해는 통계적으로 취급해 볼 수 있다. 단위 흡수선량에 대하여 단량체 단위당 가교와 붕괴의 확률을 q_0 와 P_0 라 하면 분자량의 변화는 다음과 같다.^{12,13}

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{1}{(\bar{M}_n)_0} + (P_0 - \frac{1}{2} q_0) D / m$$

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{1}{(\bar{M}_w)_0} + (\frac{1}{2} P_0 - q_0) D / m$$

$\bar{M}_n$: 수평균 분자량

$\bar{M}_w$: 중량평균 분자량

P_0 : 단위선량당 구조단위가 붕괴될 확률

q_0 : 단위선량당 구조단위가 가교될 확률

D : 흡수선량

m : 단량체의 분자량

여기서 P_0 와 q_0 를 아래의 가교 G-value와 분해 G-value에 연관시켜 볼 수 있다.

$$G_{cross} = 4.8 \times 10^5 q_0 / m$$

$$G_{sciss} = 9.6 \times 10^5 P_0 / m$$

Fig. 2은 상기식에 의해 조사선량에 대한 분자량 $\bar{M}_w$ 를 표시한 것인데 만약 $P_0/q_0 > 2$ 이면 분자량 $\bar{M}_w$ 은 조사선량에 따라 증가하여 가교가 형성되고 $P_0/q_0 < 2$ 이면 분자량 $\bar{M}_w$ 은 감소하여 분해되는 것으로 볼 수 있다.

가교가 생성하는 경우 Fig. 2에서 $\bar{M}_w^{-1}$ 을 0으로 외삽하면 겔화 선량률이 얻어진다. $\bar{M}_w^{-1}=0$ 에 대하여 다음의 관계가 얻어진다.

$$D_{gel} = \frac{m}{(\bar{M}_w)_0} \times \frac{1}{(q_0 - \frac{1}{2} P_0)}$$

일반적으로 한 고분자가 방사선 조사에 의하여 가교하는 종류인지 붕괴하는 종류인지는 실제로 실험을 통하여 구별되나 비닐계 고분자에서 만든 대개 비닐형고분자는 가교형에 속하고 비닐리텐형고분자는 붕괴형에 속함을 알 수 있다 (Table 2).

방사선의 공업적 이용

방사선은 공업분야에서 신재료개발 비파괴검사 및 isotope gauge에 의한 on-line 제어 등에 이용되고 있고, 농학분야에서는 품종개량, 식품조사에, 의약분야에서는 진단 치료에 이용되고 있다.

방사선 응용분야 중에서 관심이 집중되고 있는 몇가지 방사선가공에 대해 소개한다.

전선피복재의 가교

현재 가장 많이 공업화된 것 중의 하나가 전선 피복재료의 가교^{14~16}에 의한 개질이다. 전자제품이나 항공기의 배선용 전선, 자동차용 전선 등의 피복에는 polyethylene이나 PVC 등이 사용되고 있는데 그 내열성, 내약품성, 내마모성 및 내충격성을 향상시키기 위해서 전자선가속기에 의한 조사(radiation)를 한다. Table 3에서 보는 바와 같이 내열성에 있어서 가교된 것이 높은 것을 알 수 있다.

이 분야에서 미국의 ITT, Western Electric 및

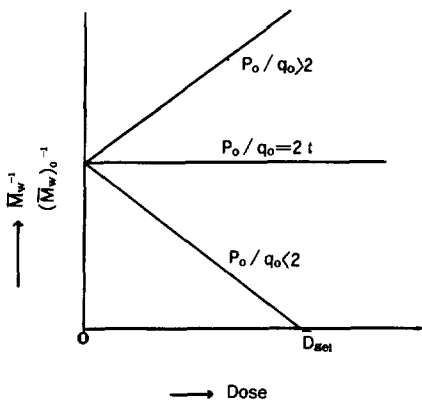


Fig. 2. P_0/q_0 에 대한 $\bar{M}_w^{-1}$ 와 조사선량 D

Table 2. 방사선에 의한 가교형 고분자와 붕괴형 고분자.

Group I Cross-linking polymers	Group II Degrading polymers
Polymethylene(polyethylene) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
Polypropylene $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Polyisobutylene $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polystyrene $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Poly(α -methylstyrene) $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polyacrylates $-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-$	Polymethacrylates $-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polyacrylamide $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	Polymethacrylamide $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Poly(vinyl chloride) $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Poly(vinylidene chloride) $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$
Polyamides	Cellulose and derivatives
Polyesters	Polytetrafluoroethylene
Polyvinylpyrrolidone	Polytrifluorochloroethylene
Rubbers	
Polysiloxanes	
Poly(vinylalcohol)	
Polyacroleine	

Table 3. PE, PVC 전선의 내열성.

	연속사용	단시간 사용
uncrosslinked PE	75℃	90℃ 1 분간
crosslinked PE	125℃	350℃ 1 분간
crosslinked PE	125℃	200℃ 30 분간
uncrosslinked PVC	60℃	230℃ 1 분간에 용융
crosslinked PVC	100℃	230℃ 1 분간 불용융

General Cable 등의 회사가 약 28대의 전자선가속기를 가동하고 있으며 일본은 13개 회사에서 약 40대 한국은 금성전선에서 3대를 설치 운영하

고 있다.

전자선가속기에 의한 전선의 피복가교법은 종래 화학방법 보다 성능이 우수하고 경제적인 면에서도 특징을 갖고 있지만 현재까지는 대상물체가 두꺼울때 조사된 전자의 내부 적립으로 일어나는 균열현상 등 해결되지 않은 문제도 있어 주로 가는전선에 이용 되고 있다.

열수축 튜브 및 필름

PE 등을 조사하여 가교한 후 용점 가까이 가열하고 외부에서 힘을 가하여 변형한 상태로 냉

각하면 외력을 제거하여도 변형은 보존된다. 이것을 다시 용점 가까이 가열하면 외력을 가하지 않은 본래의 상태로 복귀한다. 이 특성을 플라스틱에 대한 방사선조사 기억효과라고 하며 이 원리를 이용하여 열수축 특성 제품을 만들 수 있다.^{17,18} PE에서는 10~20Mrad의 조사로 기억효과가 생긴다. 이 특성을 튜브에 적용하여 전자 부품의 피복, 배선의 단말 및 접속부의 절연피복 이외에 pipe연결부에 사용된다.

Sheet 상의 PE를 조사한 후 같은 방법으로 2축연신 시켜서 만든 열수축성 포장용 필름도 다량 상품화 되어있다.

발포 플라스틱

PE와 발포제를 균일하게 혼합하고 sheet상으로 만든다음, 이것을 조사시켜 가교한 후 발포제의 분해온도 이상으로 가열하면 발포 PE가 얻어진다.¹⁹

종래의 화학가교 방법은 가교와 동시에 발포를 시키기 때문에 제작시 온도제어가 어려운데 반하여, 이 방법은 가교와 발포의 공정이 별도로 생성된 기포도 독립된 셀을 형성하여 충격흡수성 및 평활성이 우수한 특징을 갖고 있다. 발포체를 만드는 경우의 선량은 비교적 낮아서 PE는 3~5 Mrad정도 겔 분율로는 30~40%가 얻어지도록 조사가 행해진다. 발포율이 높은 발포체를 얻는데는 낮은 선량이, 저발포제품에는 높은 선량이 필요하다.

고무의 가교

방사선에 의한 고무의 가교중 대표적인 것은 타이어고무의 precuring이다. 타이어는 고무 sheet를 중첩시켜 가열 가황하여 만드는데 미리 고무 sheet를 전자선으로 약간 가교시킴으로써 green strength가 높고 타이어 성형시 형상이나 찢수가 그대로 유지되어 사용하는 고무량을 줄일 수 있다.^{20~22}

코팅의 경화

종래 사용하여온 열경화성 도료는 대량의 용제를 함유하고 있으나 아크릴변성수지나 불포화에

스테르계 prepolymer를 단량체로 용해하여 만든 방사선 경화성도료는 가속된 전자선으로 순간적으로 중합경화되어 도막이 형성되기 때문에 공해나 자원절약면에서 뿐만 아니라 내후성 내약품성이 우수하여 각 분야에서 응용되고 있다.^{22~26} 현재 실용화된 것은 강판, 석고보드, 칩보드의 도장 등이 있으며 근래 자기 테이프제조공업에도 많이 이용되기 시작하였다.

유기 글래스

방사선이 저온에서도 고체물질을 화학반응시킬 수 있는 점을 이용한 것이다.

중합시 유리특성을 갖고 있는 단량체를 저온으로 냉각하면 보통의 단량체와 같이 결정화하지 않고 액체 그대로 급격하게 점도가 증가하여 -50~-100℃에서는 유리와 같이 투명한 고체상태로 된다(과냉각 상태 혹은 유리상태라고 함).

저온 냉각상태에서 방사선을 조사하면 중합반응이 일어나서 투명한 플라스틱재료(유기 글래스)가 얻어진다.

저온 방사선중합에 의한 유기글래스 가공법은 사출법, 압출법 및 캐스팅법이 있는데 분자량이 크고 광학, 기계적인 성질이 우수한 제품은 캐스팅법에 의해서 얻어진다.

주형법은 단량체를 주형에 넣고 방사선 중합시키는 것인데 촉매나 가열이 필요없어서 제조효율을 크게 높일 수 있다. 예를 들어 2-hydroxyethyl methacrylate와 다관능성 단량체 혼합물을 방사선 중합시키면 우수한 특성을 가진 제품이 얻어진다.

고분자재료의 분해

불소수지는 내열성, 내약품성이 우수하여 특수 용도에 다량 사용된다. 그러나 가공성이 나쁘고 압출이나 압연이 곤란하여 제품생산시 절삭등 기계가공방법이 많이 이용된다. 따라서 가공할 때 많은 폐물이 나오게 된다. 현재 이러한 폐물에 방사선을 조사하여 주쇄 절단에 의해 분자량을 낮춰서 분말상이나 grease상으로 바꿔 윤활제 등으로 사용한다.

그라프트 중합에 의한 개질

PE에 아크릴산을 그라프트하여 만든 전지용 격막이 실용화되었고 합성섬유의 친수화 및 난연화, 이온교환막,^{27,28} 고분자재료의 접착성 개량, 내광성 개량 등에 초점이 맞춰지고 있으며 생체 재료에 적용연구도 활발하게 진행되고 있다.

멸균에 이용

의료용품의 살균소독 수단으로서는 열이나 에틸렌옥사이드 가스, 과산화수소수 등에 의한 화학적 살균이 종래부터 행해져 왔다. 그러나 열에 의한 방법은 멸균대상물에 따라서 내열성의문제 등 적용 불가능한 것이 있고 대량의 에너지가 필요로 하는 등의 단점이 있으며 에틸렌옥사이드와 같은 화학적살균은 독성 잔유물이 인체에 해를 끼칠 위험성이 있어서 문제점으로 대두되고 있어서 선진국에서는 점차방사선 멸균법으로 바뀌어지고 있다.

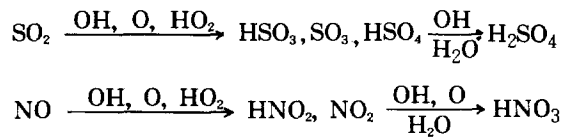
방사선멸균에 사용되는 방사선 선원으로는 γ 선이 투과력이 강하여 보편적으로 사용되고 있지만 최근 의약품 등의 멸균에는 전자선도 이용되고 있다.

환경보존

오염된 환경을 방사선을 이용하여 정화하기 위한 본격적인 연구는 환경오염의 심각성이 표면화되었던 1970년대 초반부터다. 그때부터 방사선을 이용한 공장의 연소배기가스(exhaust gas)의 탈황, 폐수중의 오염 물질 분해제거 및 오물의 살균 등의 연구가 시작되었으며 현재는 몇개의 실용규모 내지 pilot 규모의 시험이 미국 일본 등에서 진행중에 있다.²⁹

석탄 석유 등의 연소배기가스는 주성분이 질소 산소 및 물이고 미량성분이 아황산가스와 질소산화물 등으로 구성된 혼합가스이다. 이 배연을 전자선조사하면 전자선의 에너지는 주로 주성분인 질소, 산소 및 물에 흡수되 방사선화학반응이 일어나 OH 라디칼, O원자 및 HO₂ 라디칼을 생성한다. 이 반응성이 풍부한 라디칼이나 원자가 다음과 같이 반응하여 아황산가스나 질소산화물을

황산이나 질산으로 산화한다.



생성한 황산이나 질산은 mist 상으로 부유하기 때문에 전기집진기로 제거할 수 있다.

또한 아황산가스나 질소산화물에 당량비로 암모니아를 첨가하여 전자선조사함으로써 상기 화학반응으로 생성한 황산과 질산을 암모니아와 반응시켜 ammonium sulfate 나 ammonium nitrate로 제거시킬 수 있다.

이와 같은 공정이 일본원자력연구소와 일본의荏原製作所 공동으로 제작되어 新日鐵의 八幡製作所에서 운전되었다.

결 론

지금까지 방사선원, 방사선고분자화학반응 및 그 응용기술에 대하여 기술하였다. 방사선화학반응은 소재 형태 그대로 가공처리가 가능하고 비교적 저온에서 반응이 진행되며 속도조절이 용이하고 촉매잔유물 등의 불순물이 함유되지 않을 뿐만 아니라 에너지절약형이면서 공해가 적어서 선진국에서는 새로운 기술로서 점차 공업화가 확대되고 있다. 최근 선진국에서는 내방사선성 극한재료, 바이오센서, 반도체가공, 서방성의약품 및 폐수처리 등에 많은 연구노력이 집중되고 있다.

현재 우리나라에는 한국에너지연구소에 전자선 가속기(300KeV, 30mA, 연구용) 1기 Co⁶⁰ 시설 2기(연구용과 멸균산업용) 금성전선에 전자선가속기(전선피복재 가공용) 3기 및 용영물산의 Co⁶⁰ 시설(멸균식품 저장용) 1기가 방사선 가공분야에 이용되고 있으나 몇개 기업체에서 곧 전자선 가속기를 설치할 예정이고 방사선 가공분야에 대한 관심도 점차 높아지고 있다.

참 고 문 헌

1. H. G. Hammon, SPE J. March 1958, p.40.
2. W. D. Coolidge, *Science*, **62**, 441(1925).
3. W. F. Westendorp, *Communication and Electronics*, January, 1958, p.1.
4. J. G. Trump and R. J. Vande Graef, *J. Appl. Phys.*, **19**, 599(1948).
5. J. Wright, *Discussions Faraday Soc.*, **12**, 60 (1952).
6. E. J. Lawton et al., *J. Polymer Sci.*, **19**, 455 (1956).
7. A. Chapiro and P. Wahl, *Compt. Rend.*, **238**, 1803(1954).
8. G. Ellinghorst et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 635(1983).
9. I. Ishigaki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1043(1982).
10. Buddy D. Ratner et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 643(1978).
11. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4455(1985).
12. 田畑米穂, 放射線化學, 東京大學出版會, 145~176 (1978).
13. A. Chapiro "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience, New York, 352~381 (1962).
14. B. R. Loy, *J. Polym. Sci.*, **50**, 245(1961).
15. T. N. Bowmer et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3669(1981).
16. Ikujiro Uda, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 941(1979).
17. S. Ota, Proc. 3rd International Meeting on Radiation Processing, Tokyo, 73(1980).
18. 町末男, 放射線化學, 日本放射線學會, **14**, 12 (1979).
19. N. Sagane and H. Harayama, Proc. 3rd. International Meeting on Radiation Processing, Tokyo, 93(1980).
20. J. D. Hunt, Proc. 2nd International Meeting on Radiation Preprint C-2(1978).
21. D. S. Person and G. G. A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 193(1972).
22. G. G. A. Bohm et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3193(1977).
23. T. D. Lallinan, ONR, Symposium, Rep. ACR-2, 24(1954).
24. A. Charlesby and V. Whycherley, *Int. J. Appl. Radiat. Isotope*, **2**, 26(1957).
25. V. Whycherley and T. T. Greenwood, *Proc. R. Soc., Ser. A*, **244**, 54(1958).
26. W. Burlant and J. Hinsch, *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 3587(1965).
27. G. Bex and A. Chapiro et al., *J. Polymer Sci., Part C* **22**, 493(1968).
28. S. Munari et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1563(1967).
29. K. Kawamura et al., Proc. 3rd. International meeting on Radiat. processing, Tokyo, 361 (1980).