



폴리머재료의 내방사선 특성 강화 연구

**A Study on the Improvement of Radiation Resistance
for Polymer Materials**

한국원자력연구소

폴리머재료의 내방사선 특성 강화 연구

A Study on the Improvement of Radiation Resistance
for Polymer Materials

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 "폴리머재료 내방사선 특성강화 연구" 과제의 연차보고서로 제출합니다.

1999년 1월 20일

연구실(팀)명 : 사용후핵연료기술개발팀

연구책임자 : 박광준

연 구 원 : 조수행

요 약 문

I. 제목

폴리머재료의 내방사선 특성강화 연구

II. 연구의 목적 및 중요성

방사선 환경에서 사용되는 폴리머재료의 퇴화속도 감소 및 수명연장으로 재료의 안전성 및 경제성 향상

III. 연구의 내용 및 범위

폴리머재료의 내방사선 특성을 강화하기 위하여 DLC(diamond-like carbon) 박막증착 폴리카본네이트(polycarbonate) 시편을 고준위 감마선에 조사시켜 방사선 조사효과를 관찰하였다. 이를 위하여 폴리카본네이트 시편에 DLC 증착은 플라즈마 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD) 방법을 이용하였으며, 감마선 조사는 KAERI의 고준위 방사선 조사시설을 이용하였다. 각각의 시편에 대한 조사선량은 똑같이 10^6 rad로 하였다. DLC 증착 및 미증착 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유라디칼(free radical)의 상대적인 량(relative concentration)은 감마선조사후 4시간 및 2개월 경과시점에서 EPR(electron paramagnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 결정하였다.

IV. 연구결과 및 활용

EPR 분석결과로부터, DLC 증착을 하지 않은 시편의 2개월 경과후 라디칼농도변화는 초기의 측정시점에 비해 4 %정도로 크게 줄어든 반면, DLC증착 시편의 경우 약 60 %로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 결국 이러한 값은 방사선산화 저항성이 DLC 박막층에 의해서 증가될 수 있다는 것이다. 그러므로 폴리머재료 표면에 화학적으로 불활성인 DLC를 증착시키는 방법은 방사선유도 퇴화속도를 감소시키기 위하여 원자력발전소, 방사선물질취급시설, 방사선조사시설등과 같은 방사선 환경에서 사용되는 폴리머재료에 적용할 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. Project Title

A Study on the Improvement of Radiation Resistance for Polymer Materials

II. Objective and Importance of the Project

The objective of this project is to reduce the radiation-induced degradation and to lengthen the span of life of the polymer materials used in the radiation environment by means of DLC thin film deposition on the polymer surface.

III. Scope and Contents of Project

DLC(Diamond-like carbon) thin film-deposited polycarbonate specimens were irradiated by high level gamma-ray and made observation of their irradiation effects. In order to do that, diamond-like carbon thin films were deposited on polycarbonate specimens by plasma-enhanced chemical vapor deposition, and then those specimens were irradiated in the high level irradiation facility in KAERI at the same dose rate of 10^6 rad. Relative concentration of free radicals generated during irradiation of the DLC-deposited and undeposited specimens was determined by the analysis of EPR(electron paramagnetic resonance) spectrum at the elapsed time of 4 hours and 2 months after irradiation of those specimens.

IV. Results and Proposal for Applications

As a result of the analysis, it was found that the radical concentration in the DLC-undeposited specimen at the elapsed time of 2 months reduced rapidly in 4 % compared with that at the elapsed time of 4 hours, whereas the concentration in the DLC-deposited specimens decreased slowly in the vicinity of 60 %. Consequently, DLC thin film-deposited polycarbonate specimens resulted in the increase of radiation-oxidation resistance. Therefore, chemically inert DLC thin film deposited on the surface of polymer materials can be used in a radiation environment such as nuclear power plants and industrial facilities dealing with radioactive substances or employing irradiation for various purposes in order to reduce the radiation-induced degradation rate.

CONTENTS

SUMMARY	5
CHAPTER 1. INTRODUCTION	11
CHAPTER 2. MAIN SUBJECT	13
Section 1. Works and Methods	13
1. Radiation-Induced Degradation and Antidegradation for Polymers	13
A. Interaction of Radiation with Polymers	13
B. Radiation Degradation in Air	19
C. Feasibility of Radiation Antidegradation by DLC Thin Films	41
2. Experiments	45
A. Sample Preparation	45
(1) DLC Thin Film Deposition	45
(2) Irradiation of the Polymer Samples	47
B. Characterization of the Samples	47
(1) Free Radical Concentration	47
(2) Oxygen Content	53
(3) Surface Analysis	53
Section 2. Results and Observations	56
1. Radical Changes in Polymer Sample	56
2. Oxygen Content on the Surface of the Sample	58
CHAPTER 3. CONCLUSION	63
REFERENCES	65

목 차

요약	5
제1장 서론	11
제2장 본론	13
제1절 연구내용 및 방법	13
1. 방사선유도 폴리머재료의 퇴화 및 퇴화방지	13
가. 방사선과 폴리머의 상호작용	13
나. 공기중 방사선 퇴화	19
다. DLC 박막 증착에 의한 퇴화방지 가능성	41
2. 실험	45
가. 시편준비	45
(1) DLC 증착	45
(2) 방사선조사	47
나. 물성분석	47
(1) 자유라디칼 농도	47
(2) 산소량	53
(3) 표면분석	53
제2절 연구결과 및 고찰	56
1. 폴리머재료내 라디칼 농도변화	56
2. 표면에서의 산소량 변화	58
제3장 결론 및 건의사항	63
참고문헌	65

제1장 서론

이온화 방사선(ionizing radiation)은 폴리머재료의 분자구조(molecular structure) 및 거시적인 성질(macrosopic properties)을 변화시킬 수 있다. 거의 모든 경우 폴리머의 물리적 성질변화를 가져오는데 필요한 흡수방사선량(absorbed radiation dose)은 유리, 세라믹 또는 금속의 중요 변화를 일으키는데 요구되는 선량보다 상당히 낮다. 그럼에도 불구하고, 많은 응용분야에서 폴리머재료가 탄성(elasticity), 경량(light weight), 가공성(formability)등과 같은 여러 가지 폴리머 특성 때문에 이온화 방사선 환경에서 필요하게 된다. 그러한 경우 가능한 한 방사선저항이 있는 폴리머재료를 요구하게 된다. 예를 들어 우주선(space vehicles)의 경우, 폴리머는 방사선 환경에서 사용된다. 이 분야 응용은 폴리머의 방사선-유도 퇴화에 대한 광범위한 평가를 자극하는 역할을 해왔다.¹⁾ 원자력발전소는 폴리머가 방사선 환경에서 대규모로 사용되는 또 다른 곳이다. 관련응용분야는 원자력선/잠수함, 실험로, 그리고 규모가 큰 가속기를 사용하는 핵물리 시설물 등을 포함한다. 사용되는 폴리머 구성요소(polymeric components)는 케이블 절연(cable insulation), 씰(seals), 가스켓(gasket), 파이프(pipes), 호스(hoses), 방사선 차폐, 코팅(coatings), 전기하우징(electrical housings), 구조물(structural components) 등 많은 것들을 포함하고 있다. 사고발생시 기능을 발휘하게 되있는 원자력발전소 격납건물(containment buildings) 내 안전관련 장비는 많은 폴리머재료를 갖고 있다. 그러한 재료의 성질 및 성능에 대한 장기 방사선-유도 노화(long-term radiation-induced aging)의 진행효과(ongoing effects)는 최근 상당한 관심거리가 되고 있다.²⁾

방사선저항 재료가 중요한 다른 응용분야는 음식물 살균(sterilization)이나 하수처리(sewage treatment)와 같은 방사성 물질을 취급하거나 또는 여러 가지 목적으로 방사선 조사를 하는 산업시설을 포함하고 있다. 그리고 방사성 폐기물 저장 및 처분을 위한 수많은 설계계획은 폴리머재료를 사용하는 포장(encapsulation)이나 격납을 수반하게 된다.^{3,4)} 80년대부터 플라스틱 주사기(syringes), 튜브(tubing), 바이얼(vials) 등과 같은 병원 및 의료사용용 살균처분장비를 공급하는 산업은 소독용 압력용기 처리(autoclaving)나 에틸렌 산화처리(ethylene oxide treatment)와 같은 오래된 살균기술로부터 방사선 살균기술로 전환되고 있다.⁵⁾ 이 고부피 산업(high volume industry)은 폴리머재료의 방사선 저

항을 개선하기 위하여 현재 여러 방법을 연구하고 있다. 다른 많은 산업공정(industrial processes)은 고무의 경화(vulcanization of rubbers) 또는 열수축 제품(heat-shrinkable products)의 교차결합(cross-linking)과 같은 폴리머재료에 대한 요구효과를 성취하기 위하여 이온화 방사선을 이용한다. 방사선 퇴화는 그러한 응용을 위한 관심사이다. 방사선 조사를 포함하는 재료처리에서 재료의 저장이나 사용중, 조사후 오랜시간 동안 일어날 수 있는 물성의 퇴화는 즉각적인 방사선피폭효과 만큼이나 중요하게 될 수 있다. 대부분의 경우, 고에너지 방사선을 포함하고 있는 환경의 폴리머 퇴화는 심각한 문제이다. 그러나 방사선-유도 폴리머 퇴화는 또한 중요한 이익을 제공한다. 즉, 마이크로전자산업에서 광저항기술(photoresist technology)이 고분해(high resolution achievable) 때문에 앞으로 전자빔(electron beam)이나 X-선을 가지고 방사선 자국무늬(radiation patterning)를 내는 데에 많이 사용할 것으로 기대된다.^{6,7)}

폴리머재료는 광범위한 방사선 안정성을 보여준다. 방사선 저항은 기본 거시분자구조, 첨가제의 존재 및 특정 환경노출 조건에 의해서 크게 영향을 받게 된다. 방사선조사 자료가 없는 새로운 폴리머선정에서 구조-안정성 관계에 대한 이해는 문헌의 예로부터 추정하는 것이 중요하다. 또한 그러한 이해는 고방사선 저항을 가진 폴리머 구조 및 성분 조성 개발에 결정적이다. 방사선-유도 폴리머의 퇴화에 관한 초기 연구는 매우 높은 선량율로 불활성 분위기 방사선 조사 및 두꺼운 시료의 조사에 주로 초점을 맞추었는데, 그러한 시료에서 산화는 산소확산속도(oxygen-diffusion rates)에 의존하게 되며, 결과적으로 그 표면에서만 일어나게 된다. 최근에 연구는 공기중에서 저선량율로 조사하거나 그렇지 않으면 대기에 장기간 노출시킨후 조사시키는 경우에 초점을 맞추고 있다. 여기서 재료 퇴화거동, 퇴화속도 및 퇴화기구(degradation mechanisms)는 산화화학(oxidative chemistry)에 의해서 크게 달라진다. 이러한 두 개의 광범위한 산화 및 비산화 시나리오는 전형적으로 매우 다른 결과를 주며, 서로 다른 용도(end uses)에 적용된다.

본 연구에서는 폴리머재료의 표면에 DLC 박막(thin film)을 증착시켜 방사선조사효과를 관찰하였다. 이러한 방법은 지금까지 주로 안정화 첨가제를 사용하여 방사선 저항을 개선시킨 것과는 전혀 다른 새로운 방법이다.

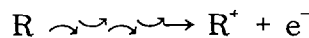
제2장 본 론

제1절 연구내용 및 방법

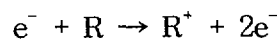
1. 방사선유도 폴리머재료의 퇴화 및 퇴화방지

가. 방사선과 폴리머의 상호작용

유기물질내에서 방사선 에너지 전달(deposition)은 복잡한 변화를 일으킨다.^{8~12)} 감마(γ)선이나 엑스(X)선과 같은 높은 에너지 광자는 광전효과(photoelectric effect), 콤프톤산란(Compton scattering), 쌍전자 생성(pair production)등 3가지 물리적 기구(physical mechanisms)에 의해서 물질내에 전달된다. 광전효과에서는 광자가 물질에 흡수되어 입사 방사선 에너지에서 결합 에너지를 뺀 만큼의 에너지를 갖는 궤도전자가 방출된다. 콤프톤산란에서는 전자가 방출되고 에너지가 줄어든 광자는 산란된다. 그리고 1.022 MeV 이상에서의 쌍전자 생성에서는 양전자(positron)-전자(electron) 쌍이 생성되며, 그후 양전자 소멸은 0.511 MeV의 감마선을 발생시키며, 이것은 앞의 두 가지 물리적 기구에 의해서 물질과 상호작용할 수도 있다. 입사 방사선의 에너지와 흡수매질의 원자조성은 위의 물리적 기구중 어느것이 우세한가를 결정한다. 대부분의 경우, 콤프톤산란이 유기폴리머에서 주요 물리적 기구이다. 어느 물리적 기구가 적용되는가에 상관없이 고에너지 방사선이 폴리머 재료에 부딪칠 때, 방사선손상의 최초 변화(primary event)는 똑같이 고에너지 전자(high energy electron)를 방출하는 것이다.

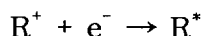


더욱이 이 일차전자는 더 많은 전자를 생성하면서 분자의 이온화를 야기시킬 수 있다. 그 결과 이온화의 국부 연쇄반응은 이동하게 된다.

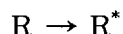


쿨롬인력(Coulombic attraction)은 전자가 양이온(positively charged ions)과 재결합하

므로 생성된 양이온을 급속히 사라지게 한다. 이것은 결국 높은 전자 여기상태(highly excited electronic states)를 만들게 된다.



그리고, 방사선과 물질과의 상호작용에서 이온화를 야기시키기에 불충분한 에너지 전달(energy transfer)이 있을 수 있지만, 그것은 결국 여기된 분자상태가 된다.



여기상태 분자(excited-state molecules)는 방사선 붕괴없이 기저상태(ground state)로 되며, 동시에 열이 발생되는데 이것은 고방사선속(high radiation flux) 조건에 있는 시료의 온도를 높이게 된다. 분자구조에 따라, 여기상태 분자는 인광이나 형광(phosphorescence or fluorescence)과 같은 방사붕괴(radiative decay)를 하며 빛을 발하게 된다. 높은 효율(quantum efficiency)를 갖고 이와 같이 거동하는 분자는 방사선계수(scintillometry) 기능 및 발광페인트(luminescent paints) 기능을 갖는다. 또한 여기상태는 이온을 주도하는 비균일분해결합분열(heterolytic bond cleavage)을 통한 화학반응 또는 자유라디칼(free radicals)의 형성을 주도하는 균일결합분열(homolytic bond cleavage)에 의해서 붕괴할 수 있다.



이온 및 여기상태 분자들이 직접 화학반응을 일으킬 수 있을지라도, 대부분의 유기물질에서 방사선화학의 우세한 중재물(intermediate)은 자유라디칼이다. 폴리머내에서 방사선 유도라디칼(radiation induced radical)이 널리 연구되어 왔다.^{12,13)} 초기 라디칼쌍을 형성하는 방사선유도 자유라디칼 반응은 다른 방법으로 형성된 라디칼을 갖는 화학반응과 비슷하다. 예외는 방사선유도 라디칼이 불규칙하게 분산된 쌍으로 형성되는 것이 아니라 오히려 행로(tracks)나 또는 들출부(spurs)내에서 국부화된 셋트의 쌍으로 형성된다는 것이다. 이러한 고도로 국부화된 라디칼 농도는, 폴리머내에 존재하는 다른 화학종을 포함하고 있는 라디칼 반응과 비교해 재결합을 더 유리하게 할 수 있다.

전자, 알파입자, 양성자와 같은 하전입자조사(charged-particle irradiation)는 흡수매질

내에서 분자이온화(molecular ionization) 및 강력한 산란전자(energetic scattered electrons)를 생성하게 된다. 중성자는 원자핵과의 충돌에 의해서 그후 전자를 빼앗기는 되튐원자(recoil atoms)를 만들어 이온화를 유발시킨다. 중성자조사로 일어날 수 있는 부가적인 복잡한 요인은 방사능을 유발시키는 것이다. 이 방사능은 C, H 및 O인 경우 작지만, S 및 Cl과 같은 핵이 존재할 때는 방사능을 감지할 수 있게 된다. 그러나 일차 반응성 화학종(여기상태 및 래디칼을 주도하는 이온화분자 구성 트랙(tracks)은 다른 방사선 형태에 대해서 같다. 그러므로 조사효과는 주로 입사이온화광자(incident ionizing photons) 또는 입자의 성질에 상관없이 그 물질에 전달된 에너지량에 의존하게 된다. 어떤 형태의 방사선 효과 자료로부터 다른 방사선 형태의 물질퇴화효과에 적용한다면, 이러한 개념은 유기물질의 방사선 퇴화에 대하여 배워온 많은 것을 이해하고 상관시키는데 유용하게 될 것이다. 그렇게 함으로서, 이온화 방사선의 등가(equivalency)가 엄밀하게 사실이 아니라는 것을 인식하여야 한다. 다음은 몇가지 예외이다. 이온화 트랙의 단위 길이당 에너지 전달 총량과 그후로 생긴 래디칼 쌍의 밀도는 방사선 형태에 의존한다. 이것은 선형 에너지전달(linear energy transfer : LET) 항으로 설명된다. 감마선(γ -radiation)은 낮은 LET를 갖는 반면 알파선(α -radiation)은 매우 높은 LET를 갖는다. LET는 상대적인 방사선분해 생성물(radiolysis products) 수율에 영향을 미칠 수 있다. 기계적인 인자는 방사선 형태에 따라 서로 다르다. 감마선 및 X-선은 쉽게 폴리머재료를 투과하는 반면, 표면 근방에서만 퇴화효과를 발생시키는 알파선은 크게 감쇠될 수 있다. 고체 폴리머의 경우, 래디칼 수명이 수분(minutes), 수일(days), 수주(weeks) 또는 상온에서 그 이상 길게 될 수 있으므로 래디칼의 이동도(mobility)는 액체나 기체상의 이동도 보다 훨씬 낮다.

방사선 화학(radiation chemistry)과 광화학(photochemistry) 사이의 비교점을 이끌어내는 것이 유용하다. 광화학에서, 분자내 특정 위치(specific sites)에 있는 독특한 색체(particular chromophores)는 특정 여기분자 상태를 만들어내는 특정 에너지의 광자를 흡수한다. 이러한 여기상태 위치들은 어떤 반응을 받을 것으로 기대할 수 있다. 이에 비해, 방사선 화학은 아주 특별한 것은 아니다. 전자방출 및 여기는 분자구조 도처에서 다소 불규칙하게 일어나며, 직접분해(direct dissociation) 및 서로 다른 폭넓은 범위의 여기상태가 만들어진다. 일차반응 생성물들은 재료내 상대적인 분자 구조비(relative proportion)에 크게 영향을 받는 복잡한 혼합물을 만들어 낸다. 예를 들어, 메탄의 생성은 그 시스템 내에 존재하는 총 메틸그룹(methyl groups) 수에 큰 영향을 준다. 그러나 에너지 전달과

정 때문에 방사선유도화학(radiation-induced chemistry)은 완전히 불규칙한 것은 아니다. 상대적으로 약한 화학결합이 선택적으로 끊어지거나 또는 방향성 고리(aromatic rings)와 같이 어떤 기능그룹(functional groups)에 포획 될때, 에너지는 짧은 거리에 걸쳐 이동할 수 있으며, 기저상태(ground state)로 효율적인 비반응성 붕괴(efficient nonreactive decay)를 하게 된다.

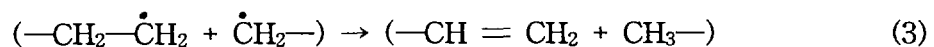
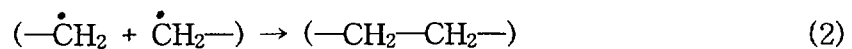
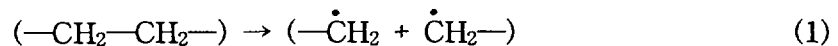
물질에 의한 고에너지 방사선 흡수를 설명하는데 사용되는 많은 서로 다른 단위(units)가 있다. 가장 일반적인 것이 라드(rad)이고, 새로운 SI 단위는 그레이(Gray : Gy)이다. 주요 단위는 다음과 같이 서로 관련된다.

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV/g} = 10^4 \text{ erg/g}$$

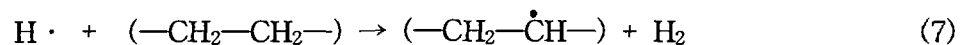
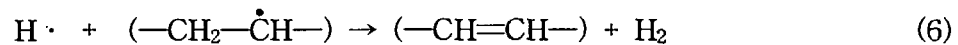
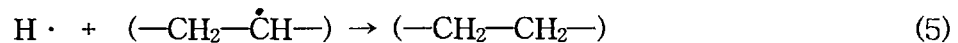
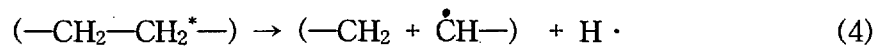
라디칼, 기체생성물, 크로스-링크(cross-links) 등의 생성에 대한 방사선 화학 수율(radiation chemical yields)을 표현하는데 폭넓게 사용되는 단위는 G값(G value)이다. 이것은 흡수에너지 100 eV 당 생성되는 특정 형태의 분자변화수(number of molecular changes)로서 정의된다.

(1) 조사폴리머(irradiated polymers)내 자유라디칼 반응

조사폴리머내 여기상태로 만들어진 균일결합분열(homolytic bond cleavage)은, 주고리치환(main-chain substituents) 또는 부고리치환(side-chain substituents)을 포함하는, 결합절단(bond scission)을 거쳐 자유라디칼쌍을 만들 수 있다. 식(1)의 폴리에틸렌 분자에서 주폴리머고리(main polymer chain)의 결합절단에 의해 생성되는 라디칼의 경우, 높은 비율의 라디칼반응이 식(2)의 재결합(recombination) 또는 식(3)의 불균형화(disproportionation)에 의해서 짝으로된 쌍(geminate pair)이 될 수 있다. 이것은 고체 폴리머내에서 두 개의 고리줄로된 거시라디칼(macroradicals)이 주변모재(surrounding matrix)에 아주 접근하여 포획되기 때문이다. 재결합은 분자구조내에서 순변화(net change)를 가져오지 않으며, 불균형화는 영구적인 폴리머 고리의 분열을 가져오게 된다.

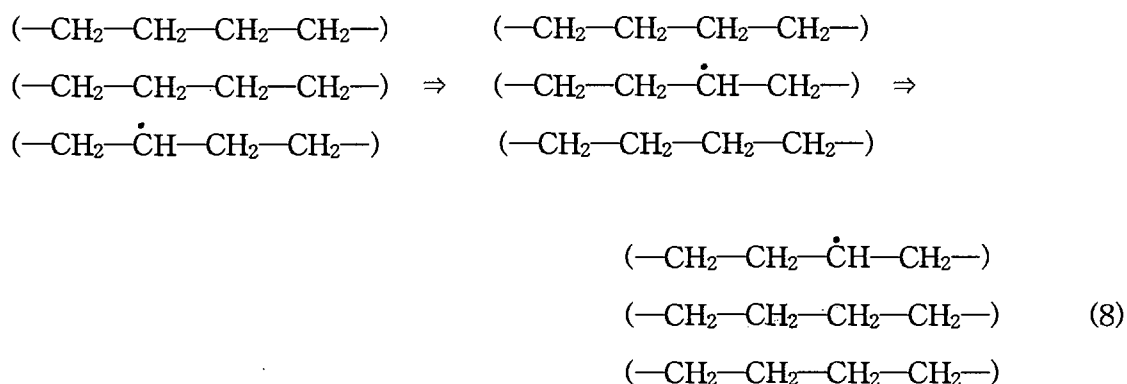


부고리(side chain)를 포함하고 있는 초기결합절단에 의해서 형성된 래디칼의 경우, 식(4)의 폴리에틸렌에서 수소원자와 같은 작은 래디칼 조각(radical fragment)이 얻어진다. 이 작은 반응성 래디칼은 폴리머 래디칼(polymeric radical) 보다 더 높은 이동도(mobility)를 가지며, 실제로 원래 위치로부터 조금 떨어진 거리로 움직일 충분한 과잉운동에너지(excess kinetic energy)를 가질 수 있다. 이러한 작은 래디칼중 일부는 식(5)의 재결합이나 또는 식(6)의 불균형화에 의해서 파괴된다. 그러나 증가된 이동도 때문에 많은 부분(significant fraction)은 주변 모재에 의해서 형성된 우리(cage)를 이탈할 수 있으며, 이차 거시래디칼과 함께 안정된 작은 분자량 생성물(H₂)을 형성하는 식(7)의 수소추출(hydrogen abstraction)과 같은 다른 반응을 할 수 있다. 부고리분열과정으로 생기는 거시래디칼중 많은 부분(substantial fraction)은 멀리 떨어져 생성되는데, 그것들은 주고리분열에 의해 형성되는 거시래디칼에서 보여주는 것 같이 즉각적인 종료반응(immediate termination reactions) 보다는 오히려 분리화학(separate chemistry)으로 끌어들여게 한다.

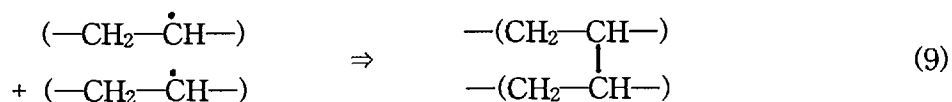


조사폴리머내 장수명 래디칼의 거동(fate)은, 특히 알릴(allyl) 이나 또는 폴리엔(polyene) 래디칼에 대해서, EPR(electron spin resonance) 및 UV(ultraviolet) 분광분석에 의해서 광범위하게 연구되어 왔다. 폴리머의 결정(crystalline) 및 비정질(amorphous) 구역내 래디칼은 판별될 수 있다. 결정구역내에서 형성된 래디칼은 낮은 이동도(lower mobility) 및 긴 수명(longer lifetimes)을 갖게되며, 그러한 래디칼들은 비정질 구역으로 서서히 이동할 수 있으며, 거기에서 그 다음 반응을 일으키게 된다. 래디칼 수명은 온도에 크게 의존하며, 상온(room temperature)에서 수시간 또는 수주일이 될 수 있다. 특수 래디칼들이 판별될 수 있으며, 그래서 덜(불)안정한 래디칼들이 시간에 따라 (더) 안정된 래디칼로 전환되는 것을 관찰할 수 있게 된다. 예를 들어¹⁴⁾, 이차 래디칼(secondary radicals) $-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$ 는 붕괴(decay)하는 반면 알릴 래디칼(allylic radicals) $-CH_2-\dot{C}H-CH=CH-$ 이 나타난다. 이것은 이차 래디칼이 낮은 농도의 이중결합체를 만

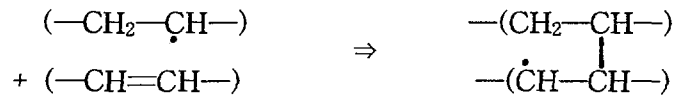
나서 알릴수소원자(allylic hydrogen atom)를 빼어낼 때 일어날 수 있다. 공간적으로 밀접하게 존재하는 래디칼쌍(radical pairs)은 저온에서 조사된 유기물질내 스핀-스핀 상호작용(spin-spin interactions)에 의해서 판별될 수 있다.^{15,16)} 이렇게 쌍을 이룬 스핀들은 상호작용 종료 및 래디칼 이동 때문에 온도가 상승할때 사라진다. 거시분자확산운동(macromolecular diffusional movement)이 고체폴리머내, 특히 결정구역내에서 매우 제한을 받기 때문에, 래디칼수송기구(mechanism of radical transport)에 관해서는 흥미로운 문제가 일어난다. 래디칼 이동은 식(8)과 같은 연속적인 수소추출반응에 의해서 일어날 수 있다는 것이 제기되어 왔으며, 동위원소교환연구(isotopic exchange studies)로부터 이 기구의 중요성을 지원하는 증거가 있다.^{17~19)}



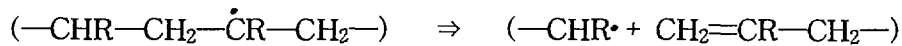
조사폴리머내 자유래디칼의 시간종속이동성질(time-dependant nature of migration) 및 화학반응(chemical reaction)은 방사선퇴화에 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 그 퇴화는 특히 산소의 존재시 폴리머내 조사후변화(postirradiation changes)의 근원이 될 수 있다.²²⁾ 장수명 래디칼들은, 그들이 폴리머의 구조 및 성질을 바꿀 때 중요한 반응을 일으키는, 반응성 위치(reactive sites)로 이동할 수 있다. 이러한 것은 교차결합을 형성하는 재결합에 의해서 9식과 같이 (반응을) 종료하게 된다.



교차결합을 형성하기 위해서 이중결합을 첨가시키면 다음과 같이 되며,



그리고 연쇄절단(chain scission)이 일어난다.



나. 공기중 방사선 퇴화(radiation degradation in air)

퇴화는, 광범위한 산화가 물질내에서 일어날 수 있는 조건인 공기중에서, 이온화방사선에 의해서 크게 영향을 받을 수 있다. 그 결과 생기는 물성변화는 산소가 없는 분위기에서 얻게되는 변화와 아주 다를 수 있다. 대부분의 폴리머에서, 산소 존재시 방사선은 연결고리 절단을 아주 유리하게 한다. 불활성 조건에서 방사선조사를 받을 때 교차결합을 하는 재료가 산화조건에서는 절단이 우세하게 된다. 대부분의 재료에서, 산소의 존재는 퇴화의 크기를 크게 강화시키며, 이러한 것은 산소가 방사선조사중이거나 또는 조사 후에 존재할 때 적용할 수 있다. 그리하여, 대부분의 경우 광범위한 손상은 불활성조건에서 의미있는 변화를 일으키는데 요하는 선량보다 훨씬 더 낮은 선량에서 일어날 수 있다. 더욱이 시간 및 시료의 기하구조에 대한 영향은 큰 선량효과, 조사후효과 및 방사선/온도의 환경적인 공동작용의 결과를 가져오므로 최고의 중요성이 될 수 있다. 이러한 효과들은 특별한 환경조건에서 장기 방사선-퇴화거동 예측을 매우 어렵게 한다.

산화-지배 퇴화(oxidation-dominated degradation)는 방사선을 포함하는 폴리머 응용분야에서 상당히 많이 일어난다. 비산화(nonoxidizing) 또는 표면산화(surface-oxidizing) 조건에서 방사선효과에 대한 자료를 근거로, 방사선유도 산화퇴화에 대한 단정을 내리려는 시도는 손상에 대한 과소평가를 초래할 수 있다. (그림2-1-1-1은 질소 및 공기중에서 조사된 폴리스티렌시료에 대한 파단점에서 인장강도의 산화영향을 설명한다.)

(1) 방사선-산화 기구(radiation-oxidation mechanisms)

산소는 방사선조사로 발생하는 자유라디칼과 반응한다. 퇴화반응은, 온도상승, 자외선(uv light), 기계적 응력, 라디칼 화학반응 개시(chemical initiation) 등과 같은 다른 환경에서 일어나는 반응과 유사하다.

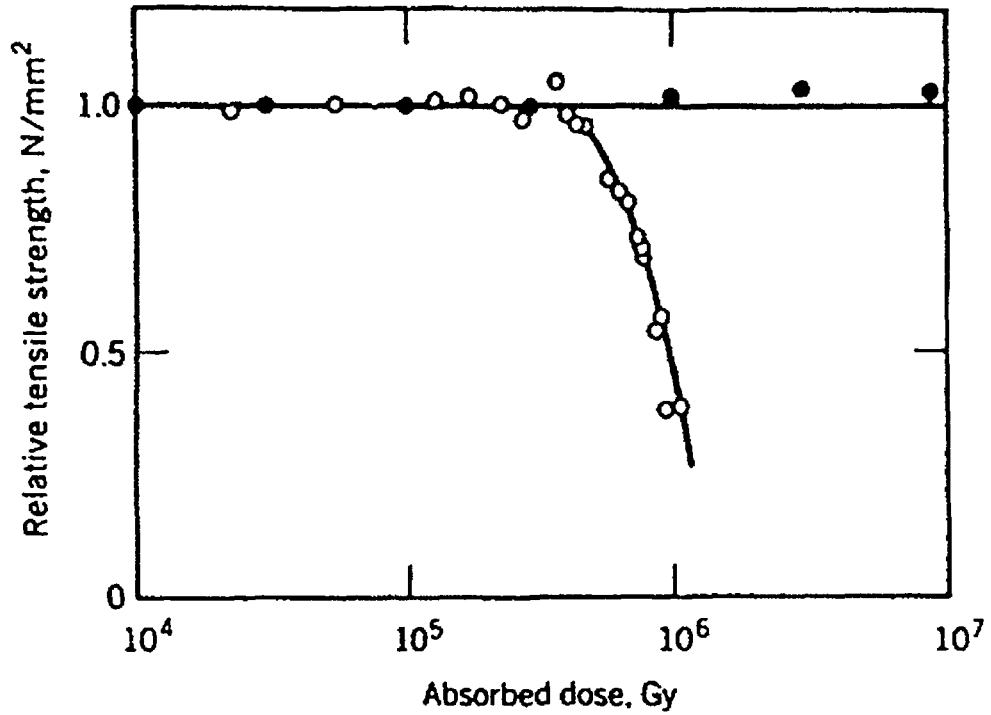


Fig.2-1-1-1. Relative Tensile Strength of Polystyrene Samples as a Function of Radiation Dose. ●: Irradiation under Nitrogen(4.7×10^3 Gy/h), ○ : Irradiation in Air(13 Gy/h).²⁰⁾



여기서 R은 CH₃- 또는 CH₃CH₂- 와 같은 탄화수소기를 나타낸다.

래디칼을 향한 산소의 높은 확산이동도(diffusional mobility) 및 반응도(reactivity) 때문에, 산소는 산소가 없을 때 일어나는 래디칼 반응통로(radical reaction pathways)를 크게 방해하고, 반응과정을 산화행로(oxidative routes)로 우세하게 길을 넘으로써 효율적인 방법으로 래디칼을 포획한다. 화학반응 생성물들은 과산화 화합물(peroxidic species) 뿐만 아니라 케톤(ketone), 카복실산(carboxylic acid), 알콜기능성물질(alcohol functionalities)과 같은 폴리머내에서 산화구조물(oxidized structures)들을 포함하고 있다. 기체생성물들은 불활성-분위기 방사선조사하에서 발생하는 기체생성물들인데, 특별한 의미를 갖는 것은 CO₂, CO, H₂O 등이다.

식(13)의 연결고리 분지단계(chain-branching steps)에서 과산화물의 분해(breakdown)는 더욱 많은 래디칼을 발생시키는데, 이러한 래디칼은 방사선 작용에 의해 직접 발생하는 래디칼 처럼 화학반응을 일으키게 된다. 이것은 두 개의 중요한 함축적인 의미를 갖는다. 첫 번째는 많은 과산화물들이 식(11)과 식(12)와 같이 반복성전파단계(repetitive propagation steps)를 거쳐 잠재적으로 각 래디칼로부터 형성될 수 있고, 각각의 과산화물은 식(13)에서와 같이 두 개의 새로운 래디칼을 생성시키므로서 분해될 수 있기 때문에, 이 기구특징(mechanistic feature)은 불활성 분위기(inert atmosphere) 상황에 비해 그 계에서 발생하는 자유래디칼 총수의 커다란 증가를 가져올 수 있다. 이것은 등가의 선량당 퇴화크기를 크게 높이는 잠재력을 갖고 있다. 두 번째로, 식(13)의 과산화물 분해는 적절히 낮은 활성화에너지의 열유도과정(thermally induced process)인데, 이것은 시간-온도 의존성을 퇴화과정으로 도입하는 것이다. 이것은 선량율효과, 온도효과 및 조사후효과를 포함하여 앞에서 언급한 형태의 강한 현상의 원인을 이룰 수 있다.

또한 래디칼이 아닌 다른 산화기구가 방사선환경에서 가능하다. 적절한 감광약제(sensitizers)가 있을 때, 여기상태의 단일 분자 산소는 유기물질내에서 형성된다. 여기서 산소는 방사선-산화에 큰 역할을 할 수도 있다.^{21,22)} 감광약제는 산소의 첫 번째 여기상태 에너지 이상의 에너지로 방사선 작용에 의해서 머물게 되는 장수명 삼중상태(long-lived triplet states)를 갖는 다주기방향제(polycyclic aromatics)와 같은 분자들이다.²³⁾ 단일 산소는 광산화(photooxidation)²⁴⁾ 역할을 하며, 방사선-유도 산화에서 그것의 역할은 광범위하게 조사되지 않았다. 또한 이온화 방사선은 대기의 산소로부터 직접적인 오존형성을 초래할 수 있다. 이 오존은 잠재적으로 몇몇 재료, 특히, 주변 대기의 오존농도가 축적될 수 있는 제한구역(confined areas)에서 방사선조사된 시료의 표면을 산화시키는 역할을 한다. 단일 산소 또는 오존에 의해서 퇴화에 영향을 받기 쉬운 폴리머 형태는 높은 불포

화 결합 농도를 갖는다. 왜냐하면, 이러한 화학종 둘다는 그러한 기능그룹을 활발하게 침해하기 때문이다.

(2) 불균일 산화 효과(heterogeneous oxidation effects)

불균일 산화는 방사선조사를 받는 시료내 산소확산(oxygen diffusion)이 속도제한 단계(rate-limiting step)에 이를때는 언제나 일어난다. 종종 방사선 환경에 놓인 폴리머는 주변을 둘러싸고 있는 대기기체(보통 공기)와 먼저 평형을 유지하며, 분해산소량을 갖게된다. 방사선조사 하에서, 분해산소는 발생된 자유라디칼과의 반응에 의해서 빠르게 소모된다. 대부분의 폴리머에서, 초기 분해산소를 다 써버리기 위해 요구되는 선량은, 시료가 표준상태 공기와 평형을 이룬다고 가정하여, 10^3 Gy(10^5 rad) 차수이다.²⁵⁾ 왜냐하면 거의 모든 재료의 의미있는 퇴화에 요구되는 선량은 이 보다 훨씬 높기 때문이며, 초기 분해산소를 포함하고 있는 산화로부터 퇴화 기여는 보통 무시한다. 아주 높은 선량을 또는 두꺼운 시료를 포함하고 있는 경우, 초기 분해산소가 다 소모되는 그 시점 이상의 방사선조사는 그 시료내부에 산소고갈을 가져오게 할 수 있다. 일정한 선량으로 공기중에서 방사선조사를 받는 시료, 그리고 산소확산속도 및 산화수율이 비교적 일정하게 유지된다고 가정하면, 정상상태 상황이 전개되고 거기에서 강한 산화가 주변대기로부터 공급되는 산소에 의해서 모서리 부근에서 일어난다. 재료내부 구역에서, 퇴화는 산소 부재시 또는 감소된 산소농도에서 진행될 수 있다. 특정 폴리머에 대한 의미있는 산화깊이는 산소침투속도(oxygen-permeation rate) 및 흡수선량당 산소소모속도(oxygen-consumption rate) $G(-O_2)$ 에 의존한다. 또한 산화깊이는 라디칼이 생성되는 속도에 의존하는데, 이것은 선량율에 비례한다. 두가지 서로 다른 선량율로 조사된 두 개의 동일재료 시료를 비교하면, 산화깊이는 낮은 선량율에서 더 크게 될 것으로 기대할 수 있다. 아주 낮은 선량율에서, 산소확산 효과는 완전히 균일산화 결과를 가져오게 되므로 사라지게 된다. 왜냐하면 온도가 산소확산속도와 또한 산화기구의 다른 단계에 영향을 미치기 때문에, 산소침투깊이는 온도뿐만아니라 선량율에도 의존한다. 그리하여 산소분위기에서 조사된 폴리머시료는 내·외부 구역에서 서로 다른 변화를 받을 수 있다. 이러한 구역의 상대적인 크기는 시료두께, 주변대기중 산소압력, 선량율, 그리고 온도에 의존한다.²⁵⁾

충분히 높은 선량율에서, 산화는 인접표면(immediate surface)에서만 일어난다. 그러한 경우, 대부분의 재료는 실제 산소를 싫어하는 혐기성 조건(anaerobic conditions)에서 퇴화를 일으킨다. 전체적인 성질변화는 종종 불활성 분위기하에서 조사된 시료에 대한 변화와 유사하며, 이전에 설명한 결론과 그림이 거의 적용될 수 있다. 그러나 이는 항상 그

러한 것은 아니다. 예를 들어, 단단한 유리재료(glassy materials)에서 산화퇴화표면층(oxidatively degraded surface layer)은 응력하에서 더욱 더 크랙(crack)을 만들기가 쉬워질 수 있다. 일단 형성된 그러한 크랙은 시료의 내부기지(bulk)를 통해서 쉽게 전파될 수 있으며, 휨강도(flexural strength)와 같은 성질이 의미있는 표면효과에 반영될 수 있다.²⁶⁾ 균일산화에 접근하는 그런 상황에서, 균일산화와 같은 퇴화거동(homogeneous-oxidationlike degradation behaviors)이 종종 근사화된다. 산화 및 비산화(또는 약간 산화) 구역이 그 재료의 중요 비율을 차지할 때, 그 재료성질은 두 구역 각각의 성질의 복잡한 합으로 될 수도 있다. 종종, 비균일퇴화시료의 거시적 성질은 균일산화재료와 불활성 분위기하에서 퇴화된 재료 사이의 성질로 존재한다. 점차 깊게 산화되는 일련의 서로 다른 시료에서, 성질은 종종 불활성 분위기내에서 퇴화되는 시료의 성질 근방에서 균일하게 산화되는 시료의 성질 근방으로 변화한다.²⁵⁾

대부분의 응용에서 재료의 두께 및 선량율이 비균일 산화의 결과를 낳게 된다. 그리고, 균일산화를 일으킬 만큼 낮은 선량율의 응용에서, 단축방사선노화실험이 퇴화거동을 예측하기 위하여 수행되는데, 이러한 것은 단기간을 이용하며 증가된 선량율은 종종 비균일 산화를 발생시킨다. 산소확산에 관한 경험으로서, 약 1 mm 두께의 시료가 $10^2 \sim 10^4$ Gy/h ($10^4 \sim 10^6$ rad/h)의 선량율로 공기중에서 조사될 때, 대부분의 합성고무(elastomers)와 유연한 플라스틱은 비균일산화를 강하게 나타낸다.²⁵⁾ 낮은 침투속도를 갖는 단단한 유리재료에서, 산소확산효과는 낮은 선량율 범위에서 기대된다.

(3) 방사선-유도 산화퇴화 연구방법(methods for studying radiation-induced oxidative degradation)

불활성 분위기내 방사선퇴화 연구에서 설명한 방법이 또한 산소존재시의 퇴화에 적용된다. 분자량 또는 교차결합밀도 변화를 보여주는 팽윤실험(swelling experiments) 및 다른 기술이 폭넓게 사용되어 왔으며, 이러한 것은 인장시험(tensile test) 등 기계적 성질 측정을 하게 된다. ESR(electron spin resonance) 및 UV(ultraviolet)를 사용해서, 방사선조사재료의 산소침입은 탄소중심 래디칼(carbon-centered radicals)의 과산화 래디칼(peroxy radicals)로의 전환(식(11) 참조)으로부터 쉽게 연구될 수 있다.^{27,28)} 분광분석기술중 IR(infrared)은 폴리머 산화를 감지하는데 특히 유용하다.²⁹⁾ 왜냐하면 약 $1,725 \text{ cm}^{-1}$ 인 카보닐띠(carbonyl bands)가 아주 두드러지기 때문이다. 열적으로 유도된 화학발광(chemiluminescence)은 산화속도론(oxidation kinetics)을 연구하는데 또다른 유용한 기술이다.³⁰⁾ 기체색층분석(gas chromatography) 또는 질량분석(mass spectroscopy)과 같은

기체분석은 방사선산화를 감지하기 위해서 자주 사용된다. 밀폐용기내 시료를 둘러싸고 있는 대기로부터 산소의 손실 뿐만아니라 특히 CO₂ 및 CO 기체산화생성물이 때때로 측정된다.^{31~33)}

비균일 산화시료를 시험하기 위하여 특수 기술이 사용되어 왔다. 비균일 퇴화에 대한 상세한 프로파일(profiles)은 미세경도시험(microhardness measurements)에 의해서 얻어질 수 있다. 방사선조사 퇴화시료의 단면(cross-sectional surface)을 가로지르는 위치의 함수로서 조그만 톱니자국(indentation) 깊이를 도시하므로써, 상대경도(relative hardness) 또는 변형율(modulus) 변화 프로파일이 얻어진다.^{25,34,35)} 그림2-1-1-2는 공기중에서 조사된 바이통(Viton) 시료에 대한 경도 프로파일을 보여준다. 넓은 범위의 산화가 일어난 모서리(edge) 근방에서, 이 재료는 결합파괴(scission)가 일어나서 더 연하게 되었다. 산소 없이 퇴화가 일어난 재료내부에서, 그 재료는 교차결합이 일어나서 더 단단하게 되었다.

다른 프로파일 기술은 종종 진동절단기(vibratome)를 사용해서 연속적인 조각으로 퇴화시료의 절단을 요구한다. 각 조각에서 측정된 특정성질(given property)은 모서리부터 내부까지 각 조각들의 원래위치의 함수로서 그래프에 그려진다. 이 방법으로 측정된 성질은 밀도(density)도 포함하고 있는데,³⁶⁾ 이것은 산화에 매우 민감하며 밀도구배 칼럼(density gradient column), 분자량 변화에 직접 관련될 수 있는 용액점도(solution viscosity),^{26,37)} 용제추출(solvent extraction)후 젤러틴 분율(gel fraction),³⁸⁾ IR 스펙트럼,³⁹⁾ 그리고 화학발광⁴⁰⁾ 등으로 쉽게 측정될 수 있다. 산화프로파일은 특정재료 및 실험 조건에 따라 변한다. 몇가지 경우, 산화프로파일은 산화 및 비산화 구역 사이의 날카로운 천이형태를 취한다. 다른 경우, 산화프로파일은 양끝 부분에서 보다 중앙에서 더 낮은 산화에 대응하는 포물선 모양을 갖는다. 비균일산화 발생의 신속하고 정성적인 판별은 가끔 표준 금속조직 기술을 이용하여 퇴화시료의 단면을 연마하므로써 성취될 수 있다. 아주 다른 산화범위를 갖는 시료의 단면은 서로 다른 경도를 가지며, 연마로 서로 다른 광채(lusters)를 갖고, 반사도(reflectivity) 차이는 광학시험으로 명백하게 나타난다.²⁵⁾ (공기중에서 조사된 교차결합 폴리에틸렌 시료에서 비균일산화는 그림2-1-1-3과 같다.)

(4) 선량을 효과(dose-rate effects)

폴리머재료가 산소분위기에서 조사될 때, 퇴화속도 및 퇴화성격은 선량율에 의해서 크게 영향을 받을 수 있다. 낮은 선량율은 가끔 산화 및 연결고리절단 수율을 증가

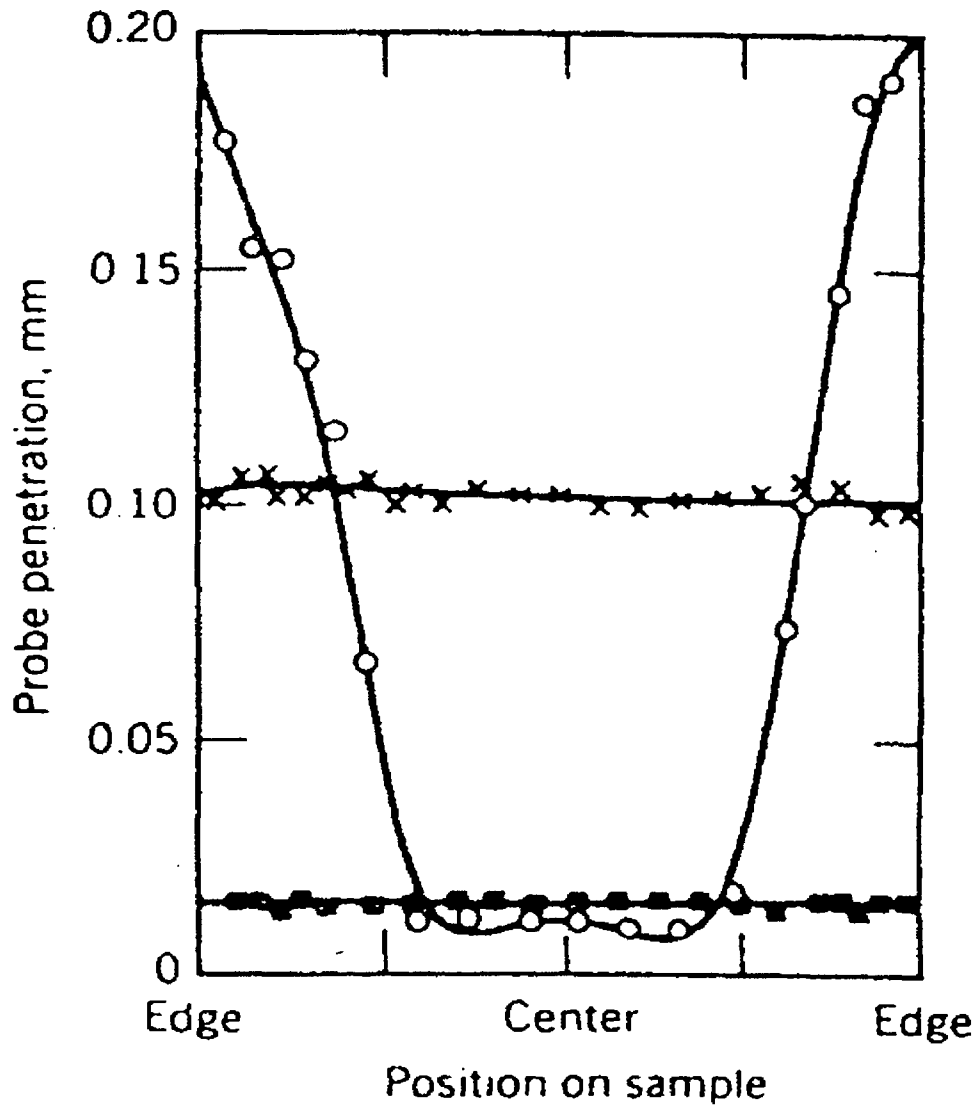


Fig.2-1-1-2. Hardness Profiles for γ -Irradiated Viton Fluorelastomer

Samples, 1.9mm Thick. \times : Unirradiated Material, \circ : 1.8×10^3 Gy/h in Air to 1.9×10^6 Gy, \blacksquare : 9×10^3 Gy/h in Vacuum to a Dose of 1.9×10^6 Gy.²⁵⁾

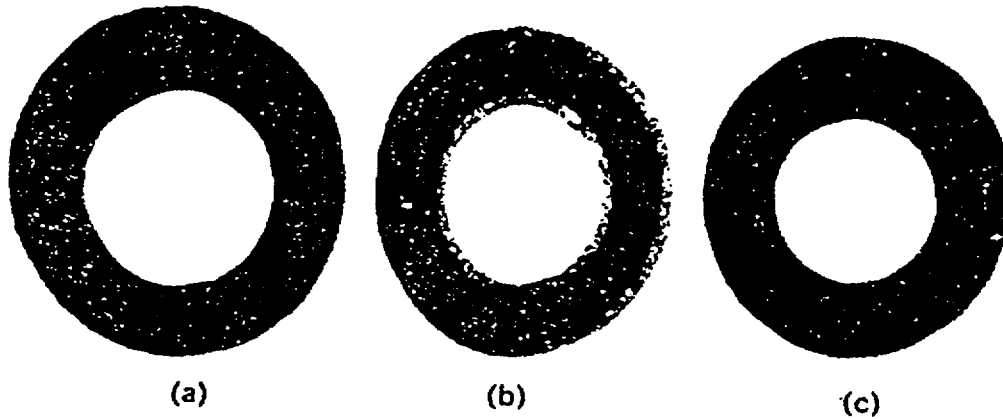


Fig.2-1-1-3. Polished Cross-sections of Cross-linked Polyethylene Cable Insulation Material, Illustrating Heterogeneous Oxidation at High Dose Rate in Air. (a) Unirradiated Material, (b) 8.9×10^3 Gy/h to 1.2×10^6 Gy in Air, (c) 1.1×10^4 Gy/h to 1.1×10^6 Gy under Vacuum.

시키며, 증가흡수선량당 더 광범위한 재료퇴화 결과를 가져온다. 선량율효과는 방사선산화에서 발생하는 몇가지 기계적으로 관련된 시간종속 현상중의 하나이며, 다른 효과는 온도 의존성 및 조사후효과(postirradiation effects)이다. 선량율효과는 산화화학의 한 단계 이상이 관심있는 실험기간에 맞먹는 시간척도(time scale)로 속도제한(rate-limiting) 될 때는 언제나 일어나며, 대부분 선량율효과는 산소확산, 과산화 붕괴(peroxide breakdown), 래디칼이동(radical migration)에 기인한다.

선량율효과는 상당히 실질적인 결과를 가져올 수 있다. 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌으로 만들어진 방사선조사 파이프가 4 N/mm^2 (580 psi)으로 압력하에서 파단시간이 측정되어 다음 관찰이 이루어 졌다. 고선량율(10^6 Gy/h 또는 10^8 rad/h)로 조사된 파이프에서, 파단시간(rupture time)은 초기치 100 h(미조사)부터 2×10^5 Gy(2×10^7 rad) 이상의 선량율에서 10^4 h 까지 증가되었다. 저선량율(4 Gy/h 또는 400 rad/h)로 조사된 파이프에서, 파단시간은 7×10^4 Gy(7×10^6 rad) 이상의 선량에서 1분 미만으로 떨어졌다. 원자로 격납실(containment room)내에서 저선량율(0.25 Gy/h 또는 25 rad/h)로 장기간 방사선조사에 노출된 전선(power cables)에서, 폴리에틸렌 절연체는 2.5×10^4 Gy(2.5×10^6 rad)의 선량 이상에서 완전히 부서져버렸다. 단기간 고선량율 실험실 방사선조사(10^4 Gy/h 또는 10^6 rad/h)에서, 똑같은 선량조사후 실험오차내에서 동일재료의 기계적 성질변화는 측정할 수

없었으며, 10^6 Gy(10^8 rad) 이상에서 요구되는 재료의 취성(embrittlement)도 감지할 수 없었다.⁴¹⁾ 불소합성고무(fluorelastomer)인 바이통 가스켓재료가 6×10^3 Gy/h(6×10^5 rad/h)로 조사되었을 때, 그 재료는 퇴화가 일어나므로서 점점 딱딱하게 되어 결국 부서져버렸다. 이에 비해, 동일한 바이통재료 시료가 100 Gy/h(10^5 rad/h)로 조사되었을 때, 그 재료는 퇴화가 일어나므로서 점차 연하고, 약해지고, 그리고 쉽게 늘어졌다.²⁵⁾

선량률효과는 교화체분율(gel fraction), 분자량, 체적저항(volume resistivity), 파단점연신(elongation at break), 충격강도, 휨강도, 인장강도, 산소흡수(oxygen uptake), 기타 등등을 포함하는 많은 서로 다른 재료성질 측정에 의해서 연구되어왔다. 선량률효과는 아주 큰것으로부터 미미한 것으로 변화할 수 있으며, 이러한 것은 폴리머형태 및 특수 성분조성(formulation)에 따라 강하게 영향을 받게 된다. 산소확산에 의해서 완전히 야기되는 선량률효과의 경우, 그 효과는 산소침투범위내의 의미있는 변화가 일어나는 선량률 범위에서만 나타난다. 균일산화가 일어나는 그러한 범위 이하의 선량률에서, 어떠한 선량률 효과도 더 이상 일어나지 않는다. 유사하게 산화가 "피부효과(skin effect)"로 제한되는 그러한 범위 이상의 선량률에서, 어떠한 효과도 거의 관찰되지 않을 수도 있다. 폴리머의 방사선효과에 관한 많은 초기 논문에 나타난 잘못된 주장은 보아하니 그들 연구에서 매우 높은 선량률 범위선택 때문인 것 같다. 선량률은 폴리머가 공기중에서 조사될 때 중요한 요인이 아니다.

또한 선량률 효과는 퇴화반응기구내 어느 단계의 시간종속에 기인될 수 있다. 재료가 공기중에서 똑같은 총선량(total dose)을 갖지만 다른 선량률(dose rate)로 조사되는 두가지 실험에서, 낮은 선량률 실험은 필연적으로 시간이 더 오래 걸린다. 그리하여 낮은 선량률 실험에서, 재료 산화를 시작하는(식(13~15) 참조) 열적으로 유도된 과산화물 분해(peroxide decomposition)와 같은 시간종속 단계는 더 큰 선량률 범위에서 일어난다. 이러한 것은 낮은 선량률에서 등가선량당 더 광범위한 퇴화를 초래할 수 있다. 산소확산으로 야기되는 선량률효과와 달리, 이러한 선량률효과 형태는 어느 특정 값 이하 선량률에서 사라지는 것을 기대할 수 없으며, 실제로 계속해서 보다 낮은 선량률로 가는 중요성이 증가할 수 있다. 선량률 효과는 하나 이상의 가능성 있는 기구에 기인될 수 있으며, 넓은 선량률 범위에 걸쳐 발생하는 것으로 관찰되어 왔다. (그림2-1-1-4는 선량률 의존성 예를 보여주는데, (a)는 PVC 케이블 피복재(jacketing material)에 대한 인장변형율을 나타낸다.⁴²⁾ 그리고 (b)는 나일론 끈(nylon strands)의 인장강도를 보여준다.⁴³⁾)

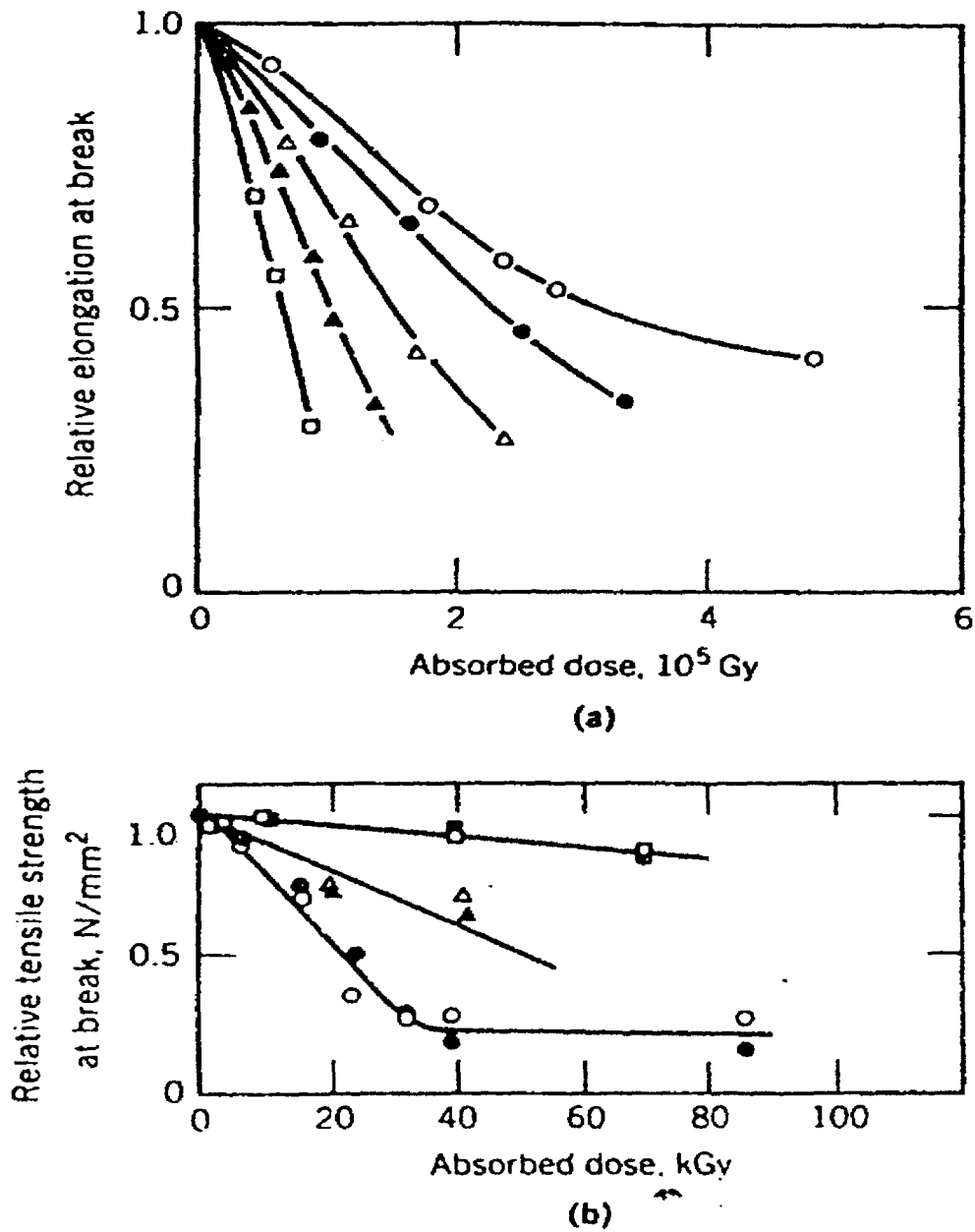


Fig.2-1-1-4. (a) Ultimate Tensile Elongation of PVC Cable Jacketing γ -Irradiated at 60°C at Various Dose Rates.⁴²⁾ ○: 9.4×10^3 Gy/h, ●: 3.6×10^3 Gy/h, △: 7.1×10^2 Gy/h, ▲: 1.7×10^2 Gy/h, □: 3.5×10^1 Gy/h. (b) Relative Tensile Strength of Nylon Wires with a Diameter of 0.4 mm as a Function of γ -Irradiation in Air with Different Dose Rates.⁴³⁾

(5) 조사후 효과(postirradiation effects)

조사재료의 퇴화는 그 재료가 방사선 환경으로부터 제거된 후 오랜동안 저장중이거나 또는 사용중에도 계속된다.⁴⁴⁾ 이 효과는 계속되는 자유라디칼중재 산화(free-radical-mediated oxidation)에 기인한다. 이러한 유도퇴화는 어떤 재료에서는 매우 크게될 수 있으며, 방사선에 노출되지 않은 비교시료에서는 관찰되지 않는다. 방사선조사후 반응은 조사과정에서 형성된 반응성 중간물(reactive intermediates)에 의해서 시작된다. 그 반응은 종종 그 다음의 반응을 할 수 있는 결정체구역에서 비정질구역까지 장수명 라디칼의 이동⁴⁵⁾ 또는 새로운 라디칼 고리를 시작하는 과산화물의 열분해(thermal decomposition)를 포함하고 있다.^{42,46,47)} 의미있는 방사선조사후 효과는 수주 또는 수년에 걸쳐서 일어날 수 있으며, 즉각적인 조사효과보다 더 광범위한 퇴화결과를 가져올 수 있다. 방사선조사후 효과는 어떤 응용분야에서는 주요 문제가 될 수도 있다. 예를 들어, 전형적으로 2.5×10^4 Gy(2.5×10^6 rad)의 방사선조사로 살균소독된 주사기와 같은 폴리프로필렌 제품의 기계적 성질은 초기에는 거의 변화하지 않는다. 그러나 6개월 이상 저장후, 이러한 재료는 부스러질 수 있다.^{48,49)} 재료가 방사선조사로 경화되거나 또는 교차결합되는 과정에서, 조사후효과는 또한 문제점을 만들어낼 수 있다. 방사선조사후 효과의 발생과 크기는 전적으로 재료에 의존한다. 결정체구역이 없는 재료 또는 산화에 효과적으로 안정된 재료는 조사후효과를 덜 받는다.

(6) 온도효과(temperature effects)

산소 분위기에서, 온도는 방사선퇴화에 영향을 미친다. 강한 온도효과는 과산화물 분해, 라디칼이동, 산소확산, 안정화 첨가제의 확산손실등과 같이 산화에 영향을 미치는 주요 과정의 속도변화에 의해서 일어날 수 있다. 몇가지 경우, 뚜렷한 온도 의존성이 관찰될 수 있는데, 이러한 것은 방사선과 온도 사이의 환경적인 공동작용으로서 알려져 왔다. 예를 들어, PVC 재료의 극한연신(ultimate elongation)은 실온에서 44 Gy/h 또는 4,400 rad/h의 이온화 방사선에서 일어났으며, 100일후 약 20% 감소하였다. 100일 동안 80 °C로 유지된 조사받지 않은 PVC 시료에서는 측정할 수 있는 어떠한 변화도 일어나지 않았다. 그러나 시료가 80 °C에서 44 Gy/h 또는 4,400 rad/h로 조사될 때, 연신은 100일후 75% 감소하였다.⁴²⁾ 방사선조사 중 및 후의 온도는 둘다 중요하다.

(7) 방사선-산화 퇴화에 대한 안정화제(stabilizers for radiation-oxidative degradation)

방사선산화에 대한 대부분 폴리머재료의 저항성은 안정화제에 의해서 상당히 개

선된다. 안정화 효과는 불활성 분위기 조사에서 이루어지는 효과보다 더 크게될 수 있다. 안정화제는 식(11) 및 식(12)의 래디칼-중재 산화연쇄반응을 차단하는 보통 산화방지제 (antioxidants), 특히 래디칼 소거제(radical scavengers)이다. 산화방지제는 방사선조사 중 및 후에 일어나는 산화퇴화를 억제한다. 산화방지제 효과는 방지제가 산소가 없을 때 방사선 퇴화를 억제하고, 또한 온도상승, 자외선, 기계적 응력, 그리고 화학약품에 의한 침해로 시작되는 재료산화를 억제하는 것으로부터 쉽게 알 수 있다.

다양한 형태의 산화방지제가 많은 상업적으로 이용할 수 있는 화합물을 포함해서 방사선 산화에 대한 영향을 발휘하는 것으로 알려져 있다. 페놀 및 아민(hindered phenols and amines)이 가장 효과적이고 널리 사용되는 것에 속한다. 표2-1-1-1은 다양한 첨가제에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 안정화를 보여준다. 이 자료는 연신을 방사선조사되지 않은 재료의 초기값의 절반으로 줄이는데 필요한 선량을 나타내며, 6배까지의 방사선저항 증가가 몇가지 안정화제로 실현되었다는 것을 알 수 있다.⁵⁰⁾ 유사한 안정성 개선이 다른 폴리머 및 안정화제를 가지고 얻어졌다. 예를 들어, 방사선 산화 조건하에서 경화천연고무(vulcanized natural rubber)의 연결고리절단수율(yield of chain scission)이 다양한 아민(amine), 퀴놀린(quinoline), 그리고 농도 5 pph의 퀴논화합물(quinone compounds)의

2-1-1-1. 안정화제를 함유하는 폴리에틸렌에 대해서 인장변형을 초기치의 절반으로 줄이는데 요구되는 선량

Stabilizer, 0.25%	Dose, 10 ³ Gy
None	6
2-Mercaptobenzimidazole	6
Trilauryl Phosphite	6
Ionox 330	8
2-Mercaptobenzothiazole	13
N,N'-di-(β-Naphthyl-p-Phenylenediamine (DPPD)	15
Santonox R	23
Santowhite powder, refined	24
Phenothiazine, Ionol	
50 : 50	32
30 : 70	36

결합으로 2~3배 줄어들었다. 가장 효과적인 안정화제인 N-싸이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민은 10배까지 연결고리절단율을 감소시켰다. 안정화는 어느 문턱값(threshold)까지는 안정화제 농도의 함수이지만 그 농도 이상에서 안정화는 더 개선되지는 않는다. 그러나 안정화제는 어느 흡수선량을 넘어서면 소진되어 버리는데, 이러한 것은 종종 안정화제 농도에 비례한다. 그리하여 큰 안정화제 농도가 높은 선량에서 안정화를 달성하기 위해서 필요하게 될 수도 있다. 그림2-1-1-5는 안정화제 농도의 함수로서

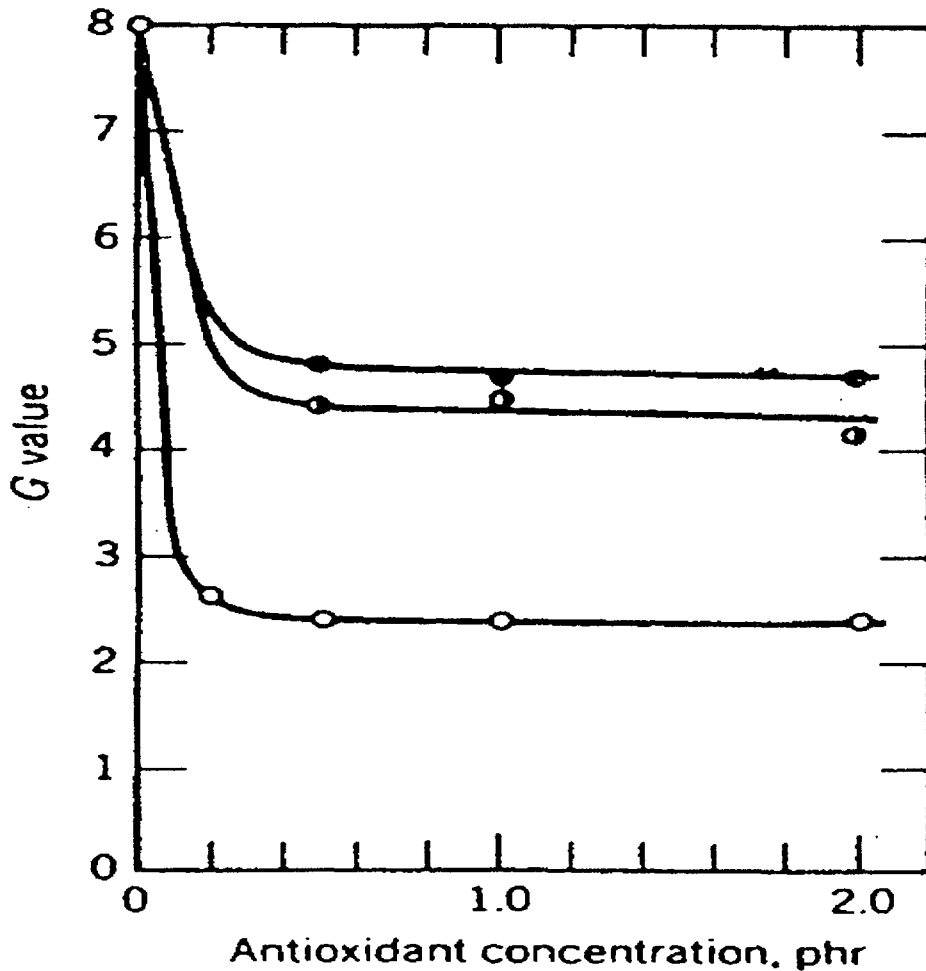


Fig.2-1-1-5. G Values for Oxygen Consumption as a Function of the Antioxidant Concentration for an Ethylene-Propylene Copolymer Containing Three Different Additives.⁵¹⁾ ○: N,N'-Diphenyl-p-Phenylenediamine, ●: Nickel Dibutyl Dithiocarbamate, ●: Tetrakis-[Methylene-3(3,5-di-t-Butyl-4-Hydroxyphenyl)Propionate] Methane (Irganox 1010).

에틸렌-프로필렌 합성폴리머(copolymer)의 산소흡수율(oxygen uptake yield) 감소를 보여준다.⁵¹⁾ 그림2-1-1-6은 서로 다른 산화방지제 농도를 갖는 선량의 함수로서 폴리에틸렌산화물에 대한 산소흡수율을 보여준다.⁵²⁾ 충분한 안정화제가 존재할 때, 산화속도(oxidation rate)는 첨가제가 없을때의 속도의 약 3%로 줄어들게 된다. 안정화제가 소모되는 그 점을 넘어서면, 방사선유도 산화속도는 불안정 폴리머의 속도특성으로 높아진다. 안정화제의 소멸은 용해시료(dissolved samples)의 기체크로마토그래피에 의해서 측정되며, 이러한 자료는 그림2-1-1-6에서 산화증가 개시점과 서로 관련된다.

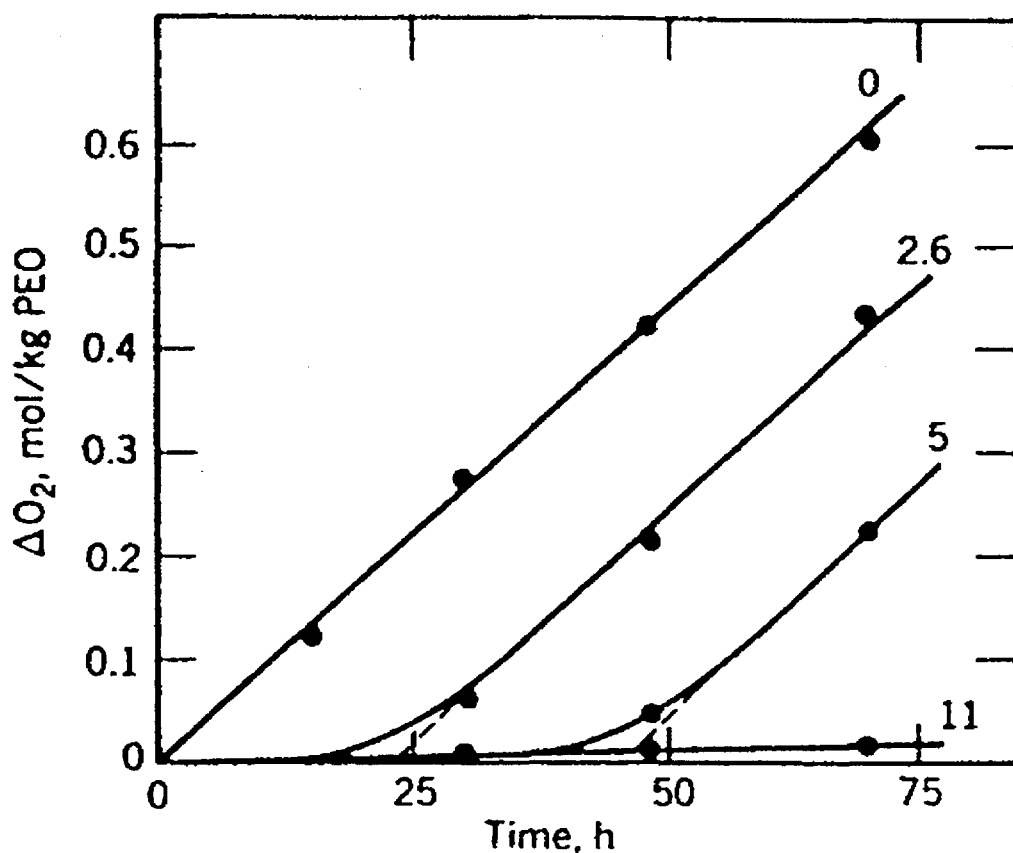


Fig.2-1-1-6. Oxygen Absorption Rates in Samples of Poly(Ethylene Oxide) (PEO) Containing Different Amounts of the Stabilizer 2,6-di-*t*-Butyl-*p*-Cresol (in mmol/kg PEO as Noted on the Curves). Samples were irradiated contineously at 440 Gy/h.⁵²⁾

안정화제는 과산화물 분해, 래디칼 이동, 또는 래디칼이 산화에 이용될 수 있는 다른 화학반응에 기인할 때, 선량율효과를 감소시킨다.^{53,54)} 또한 안정화제는 방사선조사후 산화(postirradiation oxidation)에 영향을 미친다. 안정화제의 효과는 방사선조사에서도 살아남아 방사선이 없을 때의 산화방지제처럼 작용하는 능력에 달려있다. 그림2-1-1-7은 기중 60 °C에서 방사선조사시간의 함수로서 2×10^4 Gy (2×10^6 rad)의 선량으로 조사된 폴리프로필렌 시료의 극한연신 변화를 보여준다.⁴⁶⁾ 퇴화저항성은 세개의 산화방지제에 대

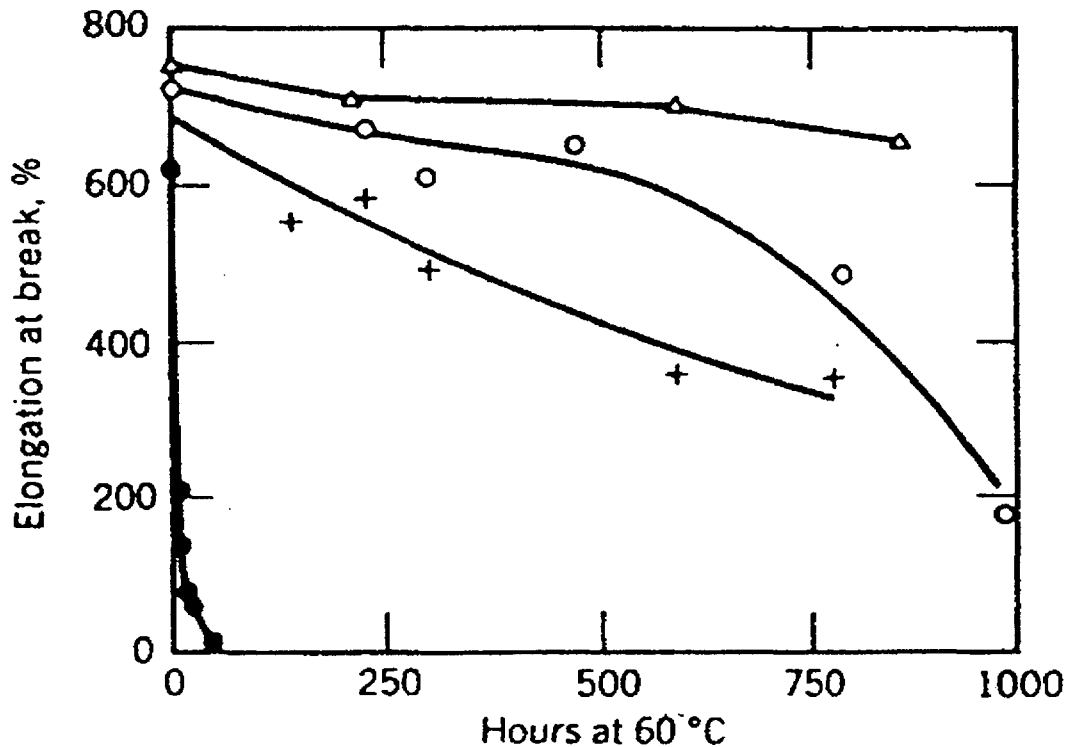


Fig.2-1-1-7. Postirradiation Oxidation of Polypropylene Film after γ -irradiation to 2×10^4 Gy at 1.4×10^4 Gy/h.⁴⁶⁾ ●: No Additives, Δ : β -(3,5-di-t-butyl-4-Hydroxyphenyl)Propionate, ○: 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Stearoylpiperidine, +: 2,2,6,6-Tetramethyl-4-Nitrosopiperidine.

해서 상당히 개선되었다. 산화가 적외선 스펙트럼(IR spectrum)에서 카보닐 밴드(carbonyl bands)를 추적해서 측정될 때, 유사한 차이점이 안정화 및 불안정화 시료에서 관찰되었다.⁴⁶⁾

안정화 효과는 래디칼 소거와 같이 보호기능을 수행하는 안정화제의 능력에 달려있으며, 또한 특정 폴리머 무리(polymeric host)의 일치성(compatibility 또는 solubility), 휘발성이 주요 요인인 폴리머내 장기 정제(long-term retention) 및 기타 다른 고려사항에 달려있다. 안정화제의 상대효과는 서로 다른 폴리머나 또는 장기조사 및 단기조사, 동시에 일어나는 방사선산화 및 조사후 산화와 같은 다른 조건하에서 차이가 날 수 있다.

앞에서 언급한바와 같이, 방향성 화합물(aromatic compounds)과 같은 에너지 제거제(energy scavengers)가 고선량을 조사의 안정화에 사용된다. 이러한 형태의 안정화제는, 산소의 존재와 상관없이 방사선조사중 초기에 형성되는 래디칼의 수를 줄임으로서 방사선 저항성을 개선할 것으로 기대할 수 있다는 사실에도 불구하고, 방사선산화 상황에서 거의 사용되지 않는다. 폴리에틸렌내 1 pph의 다주기 방향성 화합물인 프로필플루오로안텐(propylfluoroanthene) 포유물(inclusion)은 50 % 이상으로 산화속도를 감소시켰다.¹⁰⁵⁾ 방사선 산화에서, 방향성 에너지 제거 화합물(aromatic energy-scavenger compounds)에 의한 안정화 효과는 산화방지제 효과보다 본래 낮을 수도 있다. 왜냐하면 적은 수의 초기 래디칼이 산화에 대한 분지연쇄반응 특성(branching-chain-reaction character) 때문에 결국 광범위한 산화를 만들어낼 수 있기 때문이다. 일단 광범위한 산화가 형성되면 래디칼은 방향성 화합물(aromatic species)에 의해서 강하게 영향을 받지 않는다. 실제로 높은 방향성 함유물을 갖는 폴리머와 불활성 분위기 조건하에서 강한 방사선 저항성을 갖는 폴리머재료는 그림2-1-1-1의 폴리스티렌과 같이 방사선 산화를 받을 때 같은 정도의 고유 안정성을 보여주지 않는다. 그럼에도 불구하고, 산화방지제를 갖는 다주기 방향성 화합물(에너지 복원제(energy deactivator))의 조합은 유리한 방사선 저항 특성을 가져오는 것으로 기대할 수 있다. 그러나 산소 존재시 다주기 방향성 탄화수소(hydrocarbons)는 단분자 산소(singlet molecular oxygen) 형성을 위한 감광약제(sensitizers)로서 취급할 수 있는데, 이러한 것은 폴리머재료 자체를 침해할 수 있다. 감광약제에 의해서 시작되는 단일 산소중재 광산화(singlet-oxygen-mediated photooxidation)가 연구되어 왔으며,²⁴⁾ 고에너지 방사선 환경에서 적당한 감광약제 존재시 단일산소가 형성된다는 것이 알려져 있다.²¹⁾

방사선에 의해서 발생하는 장수명 래디칼의 수명은, 래디칼의 이동도(mobility)를 증가시켜 식(9)와 식(17)의 상대적인 래디칼-래디칼 종결반응(termination reactions) 속도를 증가시킴으로서 줄일 수 있다. 이러한 것은 우선적으로 조사후 방사선산화에서 순수 산화를 감소시켰다. 래디칼 이동도는 주조조건(molding conditions)을 변경하거나 또는 중

합혼합물(polymerization mixture)내 소량의 공동단량체(comonomer) 혼합으로 결정체(crystallinity)를 줄임으로서 증가시킬 수 있다.^{55,56)} 다른 방법으로, 가끔 이동제(mobilizers)라 부르기도 하는 가소제(plasticizers)가 그 재료내로 혼합된다.^{56~58)} 이동첨가제(mobilizing additives)의 첨가 및 비첨가에 따라 결정체를 변화시키는 폴리프로필렌 재료에 관한 연구를 통하여 ESR 분광분석으로 알려진 래디칼 수명과 방사선조사후 산화사이의 상관관계가 수립되었다.^{56,57)}

방사선조사후 퇴화 저항성은 방사선 조사후 즉각 특수처리방법(special treatment)에 의해서 강화된다. 장기간 실온의 불활성분위기에서 조사재료의 저장 또는 조사후 불활성 분위기에서 시료의 가열은 장수명 래디칼(또는 과산화물)을 소멸시킬 수 있으며, 그런 다음 공기에 노출되는 동안 산화범위를 줄일 수 있다.⁵⁹⁾ 그리고 특정 기체화합물이 방사선 조사 폴리머내 반응성 화합종(reactive species)을 소멸시키기 위해서 사용되어 왔다. 예를 들어, 공기중 방사선조사후 PH₃ 기체로 폴리에틸렌 또는 PVC 시료의 처리는 효과적으로 과산화물을 소멸시켜 퇴화를 배제한다.⁴²⁾

(8) 특수 폴리머의 방사선 저항(radiation resistance of specific polymers)

특정 폴리머 형태의 대략적인 방사선 저항특성은 불활성 또는 고선량을 조건에서 방사선퇴화로 정의될 수 있다. 대부분의 재료는 산화조건하에서 낮은 방사선 저항성을 나타내며, 공기중에서 활용할 수 있는 방사선 저항표를 갖는 것이 편리하다. 그러나 이러한 것은 불활성 분위기하에서 상당히 작은 효과를 갖지만 공기중에서 폴리머의 방사선 저항성에 큰 영향을 미치는 매개변수 때문에 극히 복잡하게 된다. 이러한 매개변수는 선량을, 재료두께 및 모양(geometry), 성분조성(formulation) 특히 안정화제, 온도, 방사선 조사후 시간 등이다. 대부분의 폴리머에서, 이러한 변수를 인용하는 자료는 빈약하다. 그림2-1-1-8은 방사선 저항성이 서로 다른 조건하에서 평가될 때 나타나는 복잡성을 보여 준다.

표2-1-1-2의 자료는, 불활성 분위기 또는 고선량을 방사선조사의 비산화 조건과 비교해, 공기중에서 비교적 낮은 선량의 산화조건하에서 여러 폴리머재료의 감소된 방사선 저항성을 가리킨다. 선택된 방사선산화 자료는 5~50 Gy/h(500~5,000 rad/h) 범위 근방 이내에 있는 선량율에서 얻어진 것인데, 이러한 것은 실험실연구에서 실용적인 가장 낮

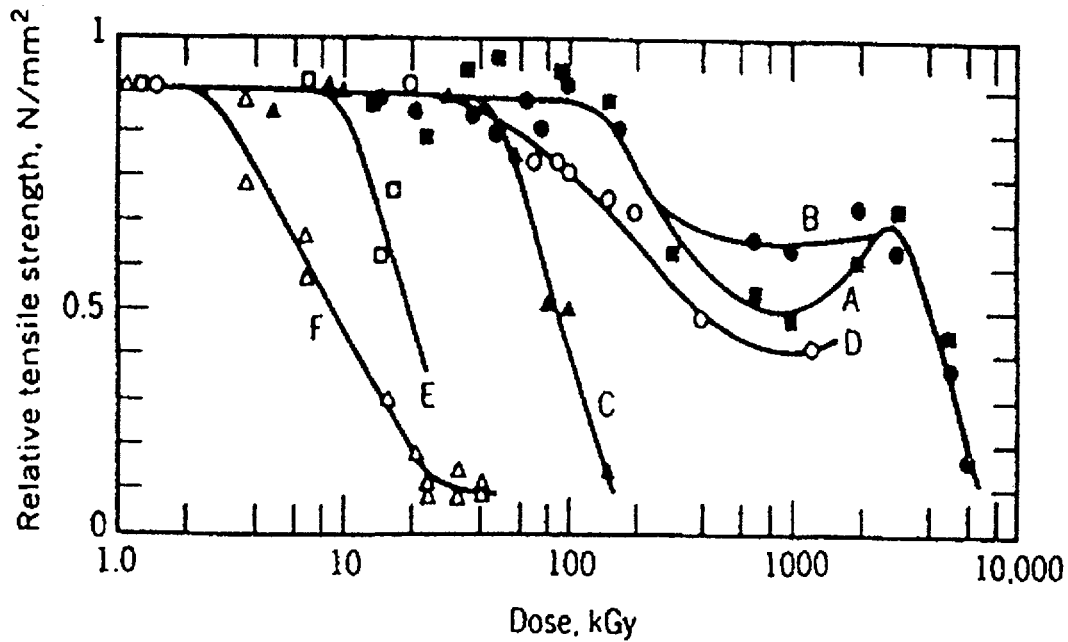


Fig.2-1-1-8. Changes in Relative Tensile Strength of a Polypropylene Materials as a Function of Irradiation. A: 0.3mm Sample Thickness, Irradiated at 5×10^6 Gy/h under Vacuum, B: 0.3mm Sample Thickness, Irradiated at 5×10^6 Gy/h under Vacuum, Followed by Heating 1 Hour at 80°C , C: 0.3mm Sample Thickness, Irradiated in Air at 10^4 Gy/h, D: 1.0mm Sample Thickness, Irradiated in Air at 10^6 Gy/h and Left Standing Two Months before Testing, E: 1.0mm Sample Thickness, Irradiated in Air at 4 Gy/h, F: 0.4mm Diameter Wire, Irradiated in Air at 4 Gy/h. To Convert N/mm^2 to psi, Multiply by 145.

은 선량을 범위이다. 표2-1-1-2에 나타낸 실험은 수개월서부터 수년까지 지속된 것이다. 방사선산화 자료는 각 연구자에 의해서 선택된 명시되지 않은 대부분의 경우, 특정 조성에 적합하며, 보통 대기압 및 실온 또는 약간 높은 온도의 공기중에서 방사선조사 결과를 나타낸다. 시료두께는 0.4 mm에서 1.5 mm까지 변화시킨 것이다. 재료 특성은 방사선 조사후 즉시 측정되었다. 여기서 몇 개의 선원으로 부터 얻은 자료가 특정 폴리머 형태에서 선택된 이용가능한 대표값과 비교되었다.

표2-1-1-2. 공기중 저선량을 및 불활성 분위기(또는 고선량을) 조건하에서 과단점 연신을 초기치의 50%로 감소시키는데 요구되는 선량

Polymer Type	Dose, Gy	
	Required at 50~50 Gy/h in Air	Required at Very High Dose Rate and/or Inert Atmosphere
Phenol-Formaldehyde (55% asbestos fiber, 9% sawdust)	3×10^0	5×10^1
Phenol-Formaldehyde (47% sawdust)	2×10^0	6×10^0
Polyester (15% glassfiber, 56% inorganic filler)	2×10^0	5×10^1
Polystyrene	5×10^0	2×10^1
Chlorosulfonated Polyethylene	5×10^0	8×10^0
Polystyrene-Butadiene Blend	4×10^0	2×10^0
Poly(Ethylene-co-Vinylacetate)	4×10^0	2×10^0
Poly(Ethylene Terephthalate)	3×10^0	3×10^0
Ethylene-Propylene Rubber	3×10^0	7×10^0
Polychloroprene	3×10^0	5×10^0
Silicon Rubber	2×10^0	3×10^0
Poly(Vinyl Chloride), Plasticized	10^0	2×10^0
Low Density Polyethylene	10^0	9×10^0
Poly(Ethylene-co-Tetrafluoroethylene)	8×10^4	6×10^0
Natural Rubber	7×10^4	1.5×10^0
Polyamide, Aliphatic	2×10^4	4×10^0
High Density Polyethylene	1.5×10^4	3×10^0
Polypropylene	7×10^5	10^0
Polytetrafluoroethylene	10^5	4×10^4

불활성 분위기 방사선조사로부터 공기중 저선량을 조사로 바꾸는 효과는 재료에 달려 있다. 실리콘고무(silicone rubber)와 같은 몇가지 폴리머에서, 산화는 효과적이지 못하며 방사선 저항성 변화는 작다. 테플론이나 또는 폴리스티렌과 같은 다른 폴리머에서, 그 효과는 상당하다. 즉, 방사선 저항성은 40배까지 줄어든다. 두 개의 서로 다른 방사선퇴화 조건하에서 표2-1-1-2의 여러 재료 중에서 상대방사선저항성(relative radiation resistance) 순서에는 어느 정도 차이가 있다. 예를 들어, 불활성 조건하에서 나일론은 실리콘고무 보다 방사선유도변화저항이 더 컸으며, 이에 비해 실리콘고무는 나일론 보다 공기중 저선량을 방사선조사에서 저항이 더 크다. 방사선유도산화퇴화에 대하여 서로 다른 재료의 안정성등급순위 변화는 선량을, 온도, 방사선조사후 시간등과 같은 환경매개변수 변화의 함수로서 일어날 수 있다. 표2-1-1-2의 두 가지 조건에서 등급순서 변화는 이러한 재료에 대한 선량효과크기의 차이를 반영한다.

단단한 유리 같은 교차결합 재료가 적당히 낮은 선량에서 불활성조건 방사선조사와 공기중 조사 사이에서의 조그만 변화를 보여준다는 사실은 이러한 재료의 극히 낮은 산소침투 특성(oxygen-permeation constants characteristic) 때문에 산화 깊이가 낮게 유지될 수 있다는 것이다. 클로로설폰에이트 폴리에틸렌은 표2-1-1-2에 있는 다른 합성고무(elastomers) 및 유연한 플라스틱과 비교해 산화조건하에서 유리한 방사선 저항성을 갖으며, 이러한 것은 부분적으로 연결고리를 따라 유황그룹의 존재 때문일 수도 있는데, 이는 산화방지 기능에 이바지할 수 있다. 폴리스티렌의 방사선 저항성이 산화 조건하에서 크게 줄어들지만, 그 저항성은 표2-1-1-2의 다른 에틸렌계 탄화수소 화합물인 폴리올레핀에 비해 비교적 높은 저항성을 유지한다. 이것은 높은 방향성 고리 내용물(high aromatic ring content)의 안정화 영향에 크게 기인하는 것 같다. 테플론, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌과 같은 몇가지 일반 폴리머의 방사선 저항성은 공기중 낮은 선량하에서 아주 낮은 수준으로 줄어들게 된다. 또한 나중의 두가지 재료는 특히 커다란 방사선조사후 산화효과에 영향을 받기 쉽다.

표2-1-1-2의 공기중 고선량(50~10⁴ Gy/h 또는 5,000~10⁶ rad/h)로 재료의 방사선 조사는 그림2-1-1-4 (a)와 (b)의 PVC 및 나일론에 대한 자료와 같이 5~50 Gy/h(500~5,000 rad/h)의 선량으로 조사되는 것보다 적은 등가선량당 손상을 입게되었다. 실험적으로 접근하기 쉬운 전체 선량을 범위에 걸쳐 서로 다른 재료의 선량효과를 설명하는 그래프 및 표가 편집되어 있다.^{60,61)} 비록 낮은 선량 환경이 많은 응용분야에 적절할지라도, 표2-1-1-2의 실험에 사용되는 선량 이하의 선량에 대한 방사선퇴화 자료는 실

제로 존재하지 않는다. 표2-1-1-2에 표시된 손상보다 등가선량당 상당히 더 큰 손상이 대부분의 재료에서 5 Gy/h(500 rad/h) 보다 낮은 선량을에서 나타날 수도 있다. 이것은 특정 재료에서 선량효과크기(nature)에 달려있다. 선량을 차이, 성분조성(formulation), 시료두께, 온도 및 다른 매개변수들이 여러 가지 폴리머 형태에서 표 2-1-1-2의 자료를 변경시킬 수 있다는 것은 재차 강조되는 것이다.

(9) 단축시간 방사선-퇴화 시험(accelerated radiation-degradation tests)

활용할 수 있는 제한된 자료와 재료형태, 시료형상(sample geometry), 그리고 환경변수(environmental variables)에 대한 많은 특수요인의 강한 영향 때문에, 특정 환경 조건하에서 공기중 특수재료의 방사선저항 예측은 보통 실험실 노화시험(laboratory aging test)을 필요로 한다. 그러한 시험은 가끔 특정 방사선 환경에서 재료를 선택하기 위해서 그리고 또한 구성성분(formulations) 개선을 위해서 수행된다. 특별한 관심사는 핵사고시 기능을 발휘하여야 하는 중요한 시스템의 부품으로서 원자로 격납건물(containment buildings)내에서 사용되는 폴리머재료이다. 단기적으로 이루어지는 응용에서, 시험은 가능한 한 근접한 응용조건 및 기간을 단순하게 복제하는 실험실에서 편리하게 운영될 수 있다. 그러나 실제 중요한 대부분의 시간 규모는 수년에 걸쳐 있으며, 그래서 시간단축 노화시험기술을 필요로 한다. 단축시간 시험은 응용환경에서 보다 높은 단기간 고응력을 조건(high stress-rate conditions) 하에서 운영된다. 그러나 단축시간 시험을 달성하기 위하여 변경되어야 하는 그러한 매개변수들은 퇴화속도 및 거동에 크게 영향을 미칠 수 있는 매개변수들이며, 그러므로 단축시간 노화시험의 설계 및 해석은 매우 어렵게 된다.²⁾

산소확산효과(oxygen-diffusion effects) 발생은 방사선조사와 동시에 일어나는 산화퇴화(oxidative degradation)를 가상하는 실험에서 문제를 만들어 낸다. 단축시간 실험에서 사용되는 고선량을에서, 크게 비균일 산화가 생길 수 있는데, 이러한 것은 산화환경의 특성이 아니다. 이 문제는 가능한 한 낮은 선량을, 산소압력증가(elevated oxygen pressures)⁶²⁾ 및 얇은 시료를 이용함으로써 완화시킬 수 있다. 보통 실험선량은 실제 응용조건에 가깝게 한다.^{63~67)} 각각의 이러한 방법은 잠재적인 약점을 갖는데, 이러한 것은 비교적 긴 실험시간, 복잡한 산소압의존 퇴화속도(oxygen-pressure-dependent degradation rates)를 포함하며, 얇은 시료는 실제 사용되는 재료를 나타내지 않는 형태 구조(morphological structure)와 같은 특성을 가질 수 있다.⁶⁸⁾ 비록 이러한 방법이 개선된 응용환경의 접근을 제공하기 위한 의도일지라도, 산화화학의 확산이나 또는 시간중속

단계에 의해서 야기되는 선량을 효과는 실제 배제되었다고 할 수는 없다.

다른 방법에서, 퇴화속도는 몇가지 서로 다른 응용조건하의 선량율로 수행되는 실험에서 얻은 선량을 효과를 근거로 예측하게 된다. 주요 재료성질을 수용할 수 없는 것으로 정의된 특정 값인 파괴점(failure point)을 감소시키기 위하여 요구되는 선량율(dose rate) 대 선량(dose)의 그래프가 그려지며, 예로서 인장연신이 초기값의 25%에 도달하는 점이 선택될 수 있다. 외삽법을 이용하면 저선량을 응용환경하에서 같은 정도의 퇴화에 도달하기 위해서 요구되는 선량을 예측하게 된다. 분명히 실험시간 규모와 선량율이 응용조건에 가까우면 가까울수록, 신뢰도는 더 높게 예측할 수 있게 된다. 몇가지 선량을 크기 순서에 대한 외삽에서, 선량율효과 크기는 의미있게 변화할 수 있으며, 그래서 잘못된 결론을 가져올 수 있다.

더 좋은 방법은 일련의 선량율에서 실험을 수행하고 선량율효과에 대한 기초가 되는 원인을 이해하는 것이다. 이러한 이해는 특정 응용에 이용될 수도 있는 매우 낮은 선량율의 재료거동을 예측하기 위한 보조물로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 프로파일 기술(profileing techniques)의 도움으로 특정 선량율 범위에 걸쳐 수행되는 실험에서 비균일 산화효과의 발생과 관찰된 선량율효과를 연관시키는 것이 때때로 가능하다. 흔히 실험이 충분히 낮은 선량율에서 수행될 때, 균일 산화로 접근하여 선량율효과는 사라진다는 것을 보일 수 있다. 위와 관련하여 한가지 실험이, 열적으로 유도된 과산화물 분해(thermally induced peroxide decomposition)와 같은, 화학적 퇴화기구(chemical degradation mechanism)의 시간종속단계(time-dependent step)에 의해서 야기되는 선량율효과의 중요성 또는 비중요성(낮은 선량율에서)의 증거를 제공하기 위하여 고안될 수 있다. 특정 재료의 방사선 퇴화에 대한 시간-온도 의존성은, 예로서 20°C 및 70°C에서 최저선량율로 실험을 함으로서, 평가될 수 있다. 상승된 온도에서 좀더 광범위한 퇴화에 대한 관찰은 산화과정에서 시간종속단계 때문에 저선량율에서 중요한 선량율효과를 예측하게 된다. 두가지 온도에서 별로 의미없는 차이는, 강한 비균일 산화가 일어나는 범위 이하의 선량율에서, 선량율효과가 작아져야 한다는 것을 가리킨다. 위의 종합관찰의 중요성은 다음의 함축적 의미에 있다. 즉, 특정 재료에서 단축시간 실험이 균일산화로 접근하는 충분히 낮은 선량율에서 이루어지고, 더 이상의 어떠한 선량율효과도 나타나지 않는다면, 같은 선량-같은 손상(equal dose-equal damage)에 대한 가정은 여전히 낮은 선량율에서 퇴화거동 예측에 적용될 수 있다.

과산화물 분해, 래디칼 이동과 같은 시간 및 온도의존 화학반응단계에 의해 야기되는

강한 선량율효과를 취급하기 위하여 특별히 의도된 실험방법이 개발중에 있다. 이 방법으로, 많은 단축시간실험이 서로 다른 선량율 및 온도 조합을 이용해서 수행하게 된다. 산화속도론(oxidation kinetics)으로부터 유도된 방정식 및 경험식(empirical equations)이, 저선량율에 도달하기 위한 자료 외삽 및 장기간 예측을 시도하기 위하여, 사용되었다.^{69,70)} 예를 들어, 0.25 Gy/h(25 rad/h)로 12년 노출되는 동안 원자력시설 응용에서 일어난 PVC 재료의 퇴화속도가 화학속도론으로부터 유도된 방정식에 의해서 성공적으로 모델화되었다. 이 경우, 선량율효과를 일으키는 온도의존단계의 활성화에너지가 독립적으로 결정되어 방정식에 사용되었다.⁶⁹⁾

오랜 방사선조사후 산화 시간 효과에 대한 노화예측(aging predictions)은 어렵지 않다. 그러한 상황에서, 재료는 응용에 적절한 선량으로 조사를 받으며, 그후 퇴화는 몇가지 서로 다른 상승온도에서 유지된 시료의 시간의 함수로서 측정된다. 그 자료는 아렌니우스식(Arrhenius equation)으로 처리되고, 외삽이 낮은 응용환경의 온도에서 퇴화속도를 평가하기 위하여 이루어진다. 이 아렌니우스 방법은 조사되지 않은 재료의 열적 퇴화속도를 예측하기 위한 단축노화시험에 널리 사용되는 방법과 비슷하다. 그러나 T_g 와 같은 재료의 물리적 천이온도 범위를 통한 외삽은 피하고, 실험온도 선택은 가능한 한 응용온도에 가까워야 하며, 그리고 최소한 3개의 서로 다른 온도로부터 얻은 자료가 외삽에 필요하게 된다.

다. DLC 박막 증착에 의한 퇴화방지

어떤 재료에 성분이 다른 원소를 얇게 증착하면, 그 재료의 물리·화학 및 기계적 성질이 원래의 재료가 가지고 있던 그 성질과 판이하게 다른 성질을 갖게된다. 이러한 증착층은 부식방지, 내마모, 내방사성, 높은 전기절연성, 화학적 불활성, 고강도등 재료의 사용 목적 및 용도에 따라 달라질 것이다.

1970년대초에 S.Aisenberg와 R.Chabot⁷¹⁾가 이온빔(ion beam)증착기술을 사용해서 매우 단단한 상(phase)의 탄소성장을 보고하면서부터 DLC (diamond-like carbon) 또는 a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon) 박막(film)에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다. 가시광선(visible light) 및 적외선(infra red)의 투과성, 화학적 불활성 그리고 높은 경도를 갖는 독특한 물리·화학 특성으로 인하여 a-C:H에 대한 관심은 지금까지 꾸준히 증대되어왔다. a-C:H 박막을 합성하기 위하여 RF(radio frequency) 및 dc(direct current) 플라즈마 여기(plasma excitation)방법과 이온빔(ion beam)방법등이 활용되었으며, 이들 방법으로 형성된 a-C:H 박막은 다이아몬드와는 상이한 구조를 갖고 있으면서도 다이아몬드(diamond)와 유사한 광학적·기계적 성질(optical and

mechanical properties)을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 즉, TEM(transmission electron microscopy)과 중성자 회절(neutron diffraction)법을 이용한 분석을 통해 이러한 막이 a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon) 라는 것이 밝혀졌고, 따라서 이러한 막을 i-C(hard insulating carbon), a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon), DLC(diamond-like carbon), hard carbon 등으로 명명하게 되었다.

다이아몬드는 높은 열전도도(thermal conductivity), 큰 전기저항(resistivity), 높은 강도 그리고 화학적 불활성(chemical stability)등으로 인해 매력적인 재료이다. 다이아몬드의 이러한 독특한 성질은 내마모성부분 응용(tribological application) 이외에 전자패키징(electronic packaging), 부동태화(passivation), 열발산체(thermal heat sink)등에 있어 탁월한 재료적 특성을 갖게 한다. 전자기 스펙트럼(electromagnetic spectrum)의 적외선 범위에서 다이아몬드의 우수한 투광성은 적외선광학(infrared optics)과 레이다돔(radar-dome:항공기의 외부 레이다 안테나용의 플라스틱 덮개)을 위한 보호막으로서 다이아몬드의 활용범위가 넓음을 암시한다.

이에 대해 a-C:H는 이와 같은 다이아몬드의 특성을 고루 갖추고 있으면서 그 합성온도가 다이아몬드에 비해 현저히 낮고, 그 물리·화학적 특성도 합성조건을 변화시켜 줌으로서 조절할 수 있으며, 또한 다이아몬드의 합성에 비해 보다 더 넓은 면적을 갖는 균일하고 평활한 박막의 합성을 가능케한다. 이와같은 장점이 있음에도 불구하고, a-C:H의 활용이 제한되어 있는 이유는 열적인 불안정성과 내부 압축응력에 의한 접착력의 저하 때문인 것으로 알려져 있으며, 이러한 문제점은 앞으로 증착방법을 개선함으로써 해결될 수 있을 것이다.

오늘날 생산되고 있는 다이아몬드 박막은 결정다이아몬드 또는 비정질 a-C:H로 되어 있으며, 그들의 독특한 구조적, 광학적, 기계적 및 전자적인 특성은 표2-1-1-3⁷²⁾과 같다. 표에서 볼 수 있듯이 a-C:H는 적외선 항반사 코팅(antireflection coatings)으로 사용함에 있어 이상적인 굴절률 2를 갖는다. 더욱이 자외선 및 적외선의 투광성을 가진 a-C:H 박막의 우수한 화학적, 환경적 안정성은 IR(infrared) 및 UV(ultraviolet)광학을 위한 보호 코팅재로서 우수한 특성을 갖는다. 그리고 표2-1-1-4⁷²⁾는 다이아몬드와 a-C:H에 대해서 여러 분야의 응용과 요구되는 성질에 따른 코팅 형태를 보여주고 있다.

위와 같은 DLC 박막의 물리·화학 및 기계적 특성중에서 내방사선 및 화학적 불활성은 폴리머재료의 방사선유도 산화에 의한 퇴화방지에 활용될 수 있을 것으로 판단되어 본 연구에서 처음으로 시도하게 되었다.

표2-1-1-3. 다이아몬드, DLC(Diamond-like Carbon) 및 흑연의 특성⁷²⁾

Allotropes Properties	Diamond	DLC	Graphite
Crystal Structure	cubic 3.567	amorphous with small crystal regions mixed with sp ² and sp ³ bonds	hexagonal a=2.47 c=6.79
Density	3.51	1.8~2.0	2.26
Chemical Stability	inert, inorganic acids	inert, inorganic solvent, acids	inert, inorganic acids
Hardness (Vickers, kg/mm ²)	7,000~10,000	900~3,000	-
Thermal Conductivity	20 at 20℃	-	K ∥ 30~40 K ⊥ 1~2
Optical Properties -Refractive Index -Transparency -Optical Gap(eV)	2.42 UV-VIS-IR 5.5	1.8~2.2 VIS-IR 2.0~3.0	2.15(∥ c) 1.80(⊥ c) opaque -
Electrical Properties -Resistivity(Ωcm) -Dielectric Constant -Dielectric Strength(n/cm)	>10 ¹⁶ 5.7 >10 ¹²	10 ¹⁰ ~10 ¹³ 4~9 10 ⁶ ~10 ¹⁰	0.40(∥ c) 0.20(⊥ c) 2.60(∥ c) 3.28(⊥ c) -

표2-1-1-4. 다이아몬드 및DLC(Diamond-like Carbon) 박막의 응용⁷²⁾

Applications	Property Requirement	Available Coating Type
Decorative Coatings	<ul style="list-style-type: none"> • Hard, Transparent in Visible Range of the Spectrum 	<ul style="list-style-type: none"> • Diamond-like(i-C), Small Grain Polycrystalline Diamond Films or i-C/Diamond Composite Coatings
Tribology: <ul style="list-style-type: none"> • Wear Resistant Coatings for Cutting Tools • Impact Resistant Coatings for High Density Computer Disk 	<ul style="list-style-type: none"> • Hard, Corrosion Resistant, Wear Resistant, and Chemically Inert • Very Thin Films(~100Å) with High Hardness, Corrosion Resistant, and Chemical Inertness 	<ul style="list-style-type: none"> • Same as above • Same as above
Optics: <ul style="list-style-type: none"> • Protective Coatings for IR Optics • Antireflection Coatings for Ge • Protective Layer for Solar Cells Used in Space • X-Ray Windows 	<ul style="list-style-type: none"> • Hard, Corrosion Resistant and Chemically Inert, Transparent in IR region of the EMS Spectrum • Same as above, and Refractive Index of ~2.0 • Low Radiation Damage, Transparent in Visible Range of the Spectrum • Self-Standing Films with High Transmission and Low Damage Threshold for X-Rays, Smooth Surface Topography 	<ul style="list-style-type: none"> • Same as above • i-C Coatings • i-C, Poly Diamond or Composite i-C/Diamond • Fine Grained Polycrystalline Diamond Film
Electronic and Optoelectronic: <ul style="list-style-type: none"> • Protective Layer for Electronic Devices • Heat Sinks for High Power Devices • Printed Circuit Board • Laser, UV Sensor, etc. • Transistors, High Power Devices, IMPATT Devices, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Hard, Chemically Inert, and Corrosion Resistant, Insulating High Breakdown Voltage • Same as above, and Very High Thermal Conductivity • Same as above, and Very High Thermal Conductivity • Same as above, Stringent Requirement on Optical Band Gap, Defects States, Surface Topography, etc. • Same as above together with Stringent Requirement on Resistivity, Dielectric Constant, Coefficient of Thermal Expansion, Mobility, Carrier Concentration, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • i-C, Poly Diamond or Composite of i-C/Diamond • Poly Diamond • Poly Diamond • Large Grain Polycrystalline/Single-crystal Diamond, Doped Diamond • Single-crystal Diamond, Preferably Epitaxial Diamond, and Doped Diamond Films

2. 실험

가. 시편준비

폴리머재료의 내방사선특성 실험대상으로서 폴리카보네이트를 선택한 것은 특별한 이유가 있어서가 아니다. 다만 이 재료가 표2-1-2-1과 같이 다른 폴리머재료에 비해 아주 높은 충격저항, 인장강도, 투명도 등을 갖고있기 때문이다. 이러한 특성 때문에 이 재료는 항공기, 구조물 성분, 기계 보호체, 안전장치, 식기류, 의료기기, 콘테이너, 간판, 패널 등에 널리 사용되고 있다.

표2-1-2-1. 폴리카보네이트(LEXAN)의 특성

Properties	Remarks
Impact Resistance	· 250 times more impact resistant than safety glass · 30 times stronger than any other transparent plastic
Transparency	· thickness up to 1/2" have the transparency of glass
Tensile Strength	· 6,000 psi at 250°C (1/8" thickness)
Heat Resistance	· recommended operating temperature : 190° F

그리고 폴리카보네이트 시편에 DLC를 증착시킨 이유는 DLC의 특성이 표2-1-1-3과 같이 다이아몬드와 유사한 특성을 갖고 있으며, 특히 화학적으로 불활성인 특성을 가지며, 낮은 온도에서도 합성이 가능하며, 증착조건에 따라 물리·화학 및 기계적 특성을 제어할 수 있기 때문이다.

(1) DLC 증착

폴리카보네이트 시편에 DLC 박막(diamond-like carbon thin film) 증착은 그림 2-1-2-1과 같은 커패시티브형(capacitive type) 플라즈마화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD) 시스템을 사용하였다. 이 시스템은 진공반응기(vacuum chamber), 고주파발생기/매칭유닛(radio frequency generator/matching unit), 진공펌프(vacuum pump)등으로 구성되며, 반응기체(reactant gas) 공급은 기체실린더(gas cylinder)로부터 유량조절기(mass flow controller)를 통하여 반응기내로 공급된다. 시스템 압력은 마노메타(manometer)로 확인되며, 또한 증착시스템 작동중 일정한 압력은 압력센서와 조절기(presure sensor/controller)를 사용하여 원하는 값으로 미리 설정하여 자동적으로 유지하였다.

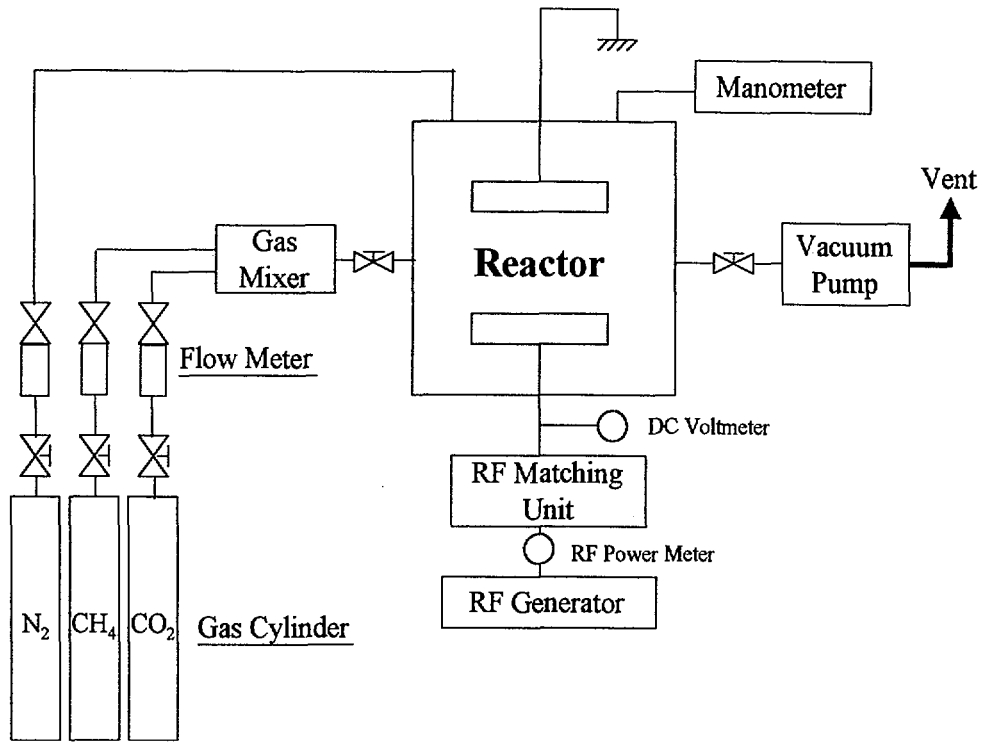


Fig.2-1-2-1. Schematic Description of PECVD System for DLC Thin Film Deposition.

증착조건은 표2-1-2-2과 같이 증착시스템 압력, 시간, 사용기체를 고정시켰으며, 단지 바이어스 전압만을 변화시켰다. 시편의 두께는 3 mm 이며, 면적은 25 mm x 100 mm 로 하였다. 그리고 각 시편상에 DLC 박막 증착후, 증착층의 두께는 미세두께 측정기기인 알파스텝(Alpha Step)을 사용하여 측정하였으며, 각 시편당 4개 지점을 측정하여 평균값으로 결정하였다.

표2-1-2-2. DLC 박막증착 폴리카본네이트 시편의 특성

구 분		폴리카본네이트 시편 (25 mm x 100 mm)			
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
증 착 조 건	시스템 압력, mTorr	300	300	300	300
	바이어스 전압, V	350	400	450	500
	기체 조성, (%)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)
	증착시간, min	30	30	30	30

(2) 방사선조사

DLC 박막이 증착된 폴리카보네이트 시편의 감마선조사는 KAERI의 고준위 방사선조사시설을 이용하였다. 조사는 1,173/1,332 keV의 에너지를 갖는 Co-60(약 8만 Ci) 으로부터 방출되는 감마선을 이용하여 DLC 증착시편 4개와 증착되지 않은 기준시편 1개에 대하여 2시간 30분 동안 이루어졌다. 이때 조사선량은 모든 시편에 대하여 똑같이 10^6 rad 로 하였으며, DLC 증착면이 감마선원 쪽으로 향하도록 하여 조사시켰다.

나. 물성분석

(1) 래디칼농도 측정

감마선조사 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유래디칼의 상대적인 농도는 Bruker Instruments사의 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정은 감마선조사후 4시간 및 2달 되는 시점에서 이루어졌다. EPR 분석용 시편은 주로 분말 또는 부피가 작은 형태의 고체를 요구하므로, DLC 증착/감마선조사 시편, DLC 미증착/감마선조사 시편, 그리고 순수한 시편, 즉 DLC 미증착/감마선미조사 시편으로부터 일정량을 잘라내어 준비하였다. 이때 각 시편의 절단은 소형 선반/밀링머신을 이용하였다. 그림2-1-2-2~그림2-1-2-12는 각 시편에 해당하는 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

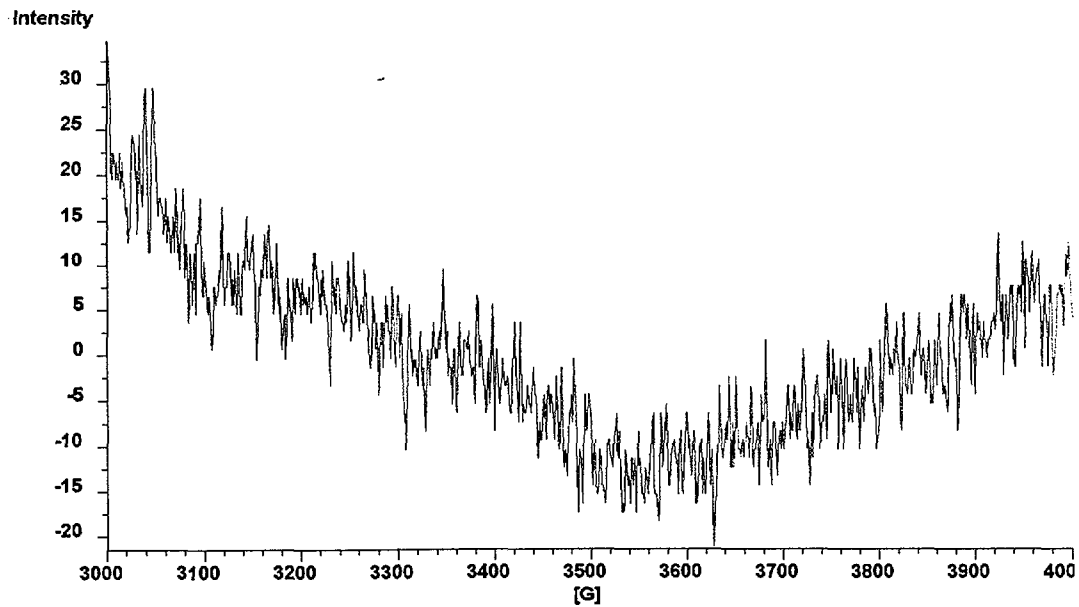


Fig.2-1-2-2. EPR Spectrum of Pure Polycarbonate (Lexan) Specimen.

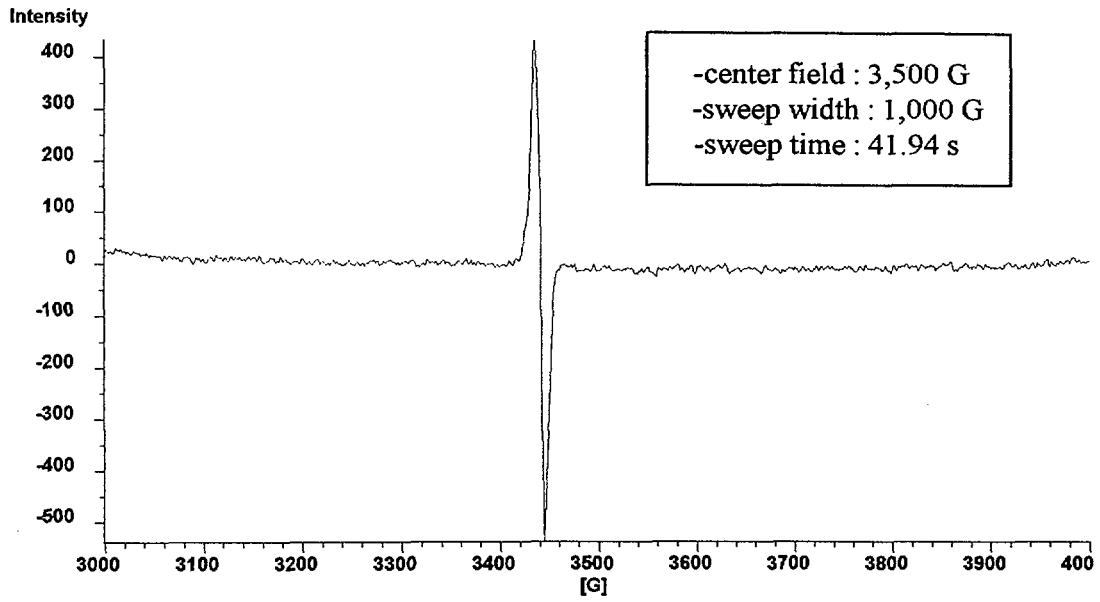


Fig.2-1-2-3. EPR Spectrum of S_0 Specimen in the Elapsed Time of 2 Hours after Irradiation.

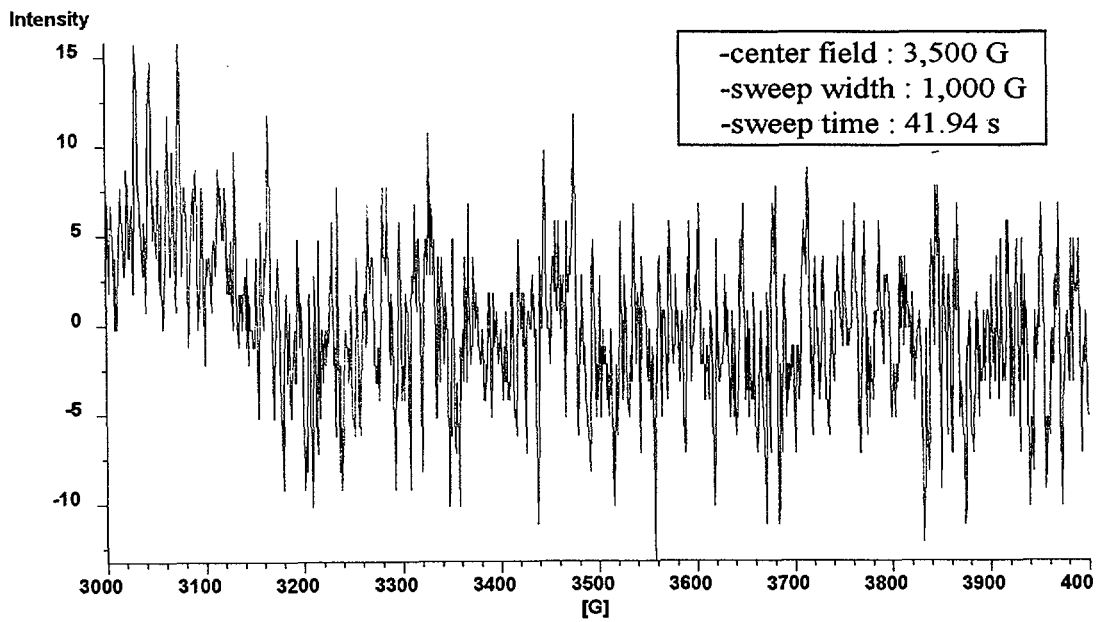


Fig.2-1-2-4. EPR Spectrum of S_0 Specimen in the Elapsed Time of 2 Months after Irradiation.

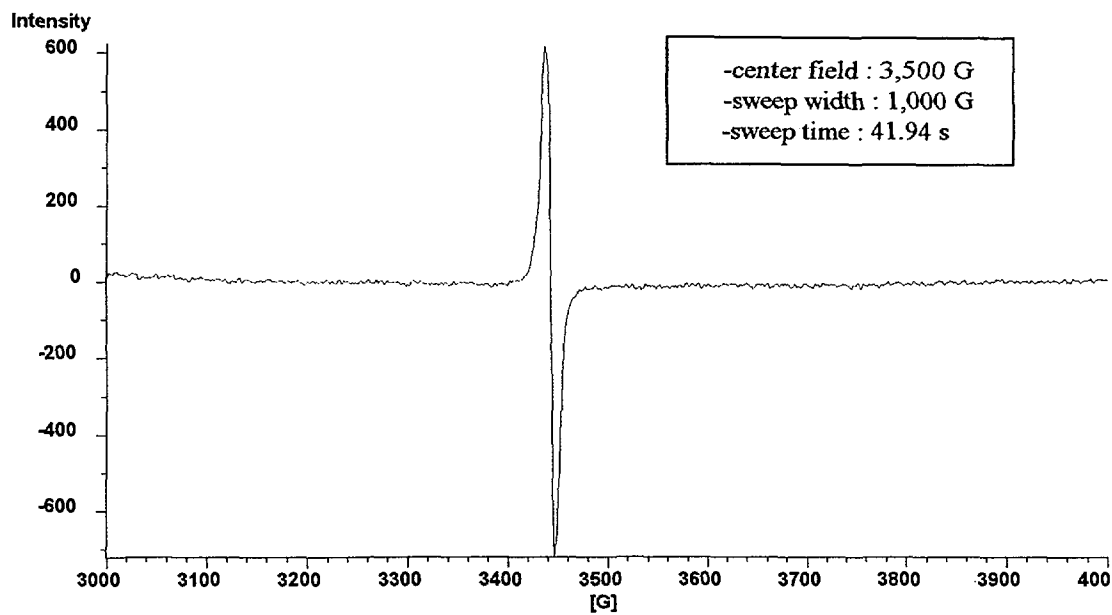


Fig.2-1-2-5. EPR Spectrum of S₁ Specimen in the Elapsed Time of 4 Hours after Irradiation.

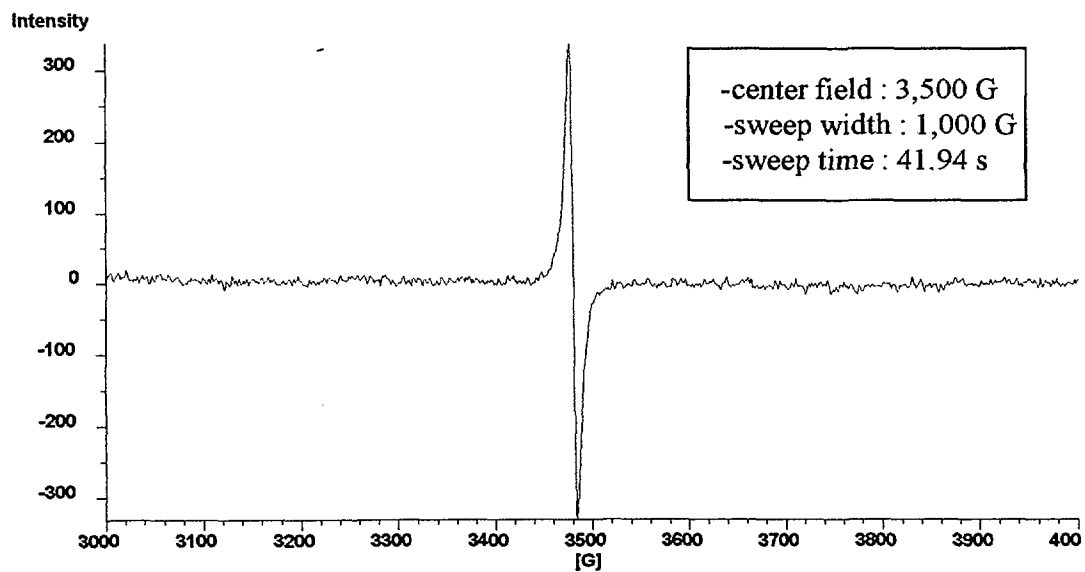


Fig.2-1-2-6. EPR Spectrum of S₁ Specimen in the Elapsed Time of 2 Months after Irradiation.

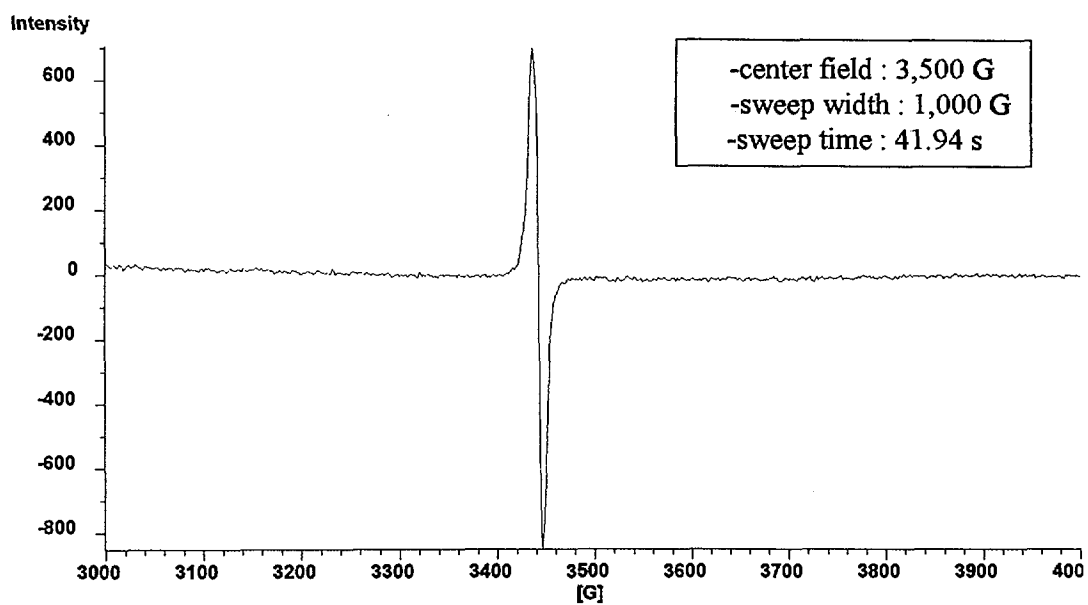


Fig.2-1-2-7. EPR Spectrum of S₂ Specimen in the Elapsed Time of 4 Hours after Irradiation.

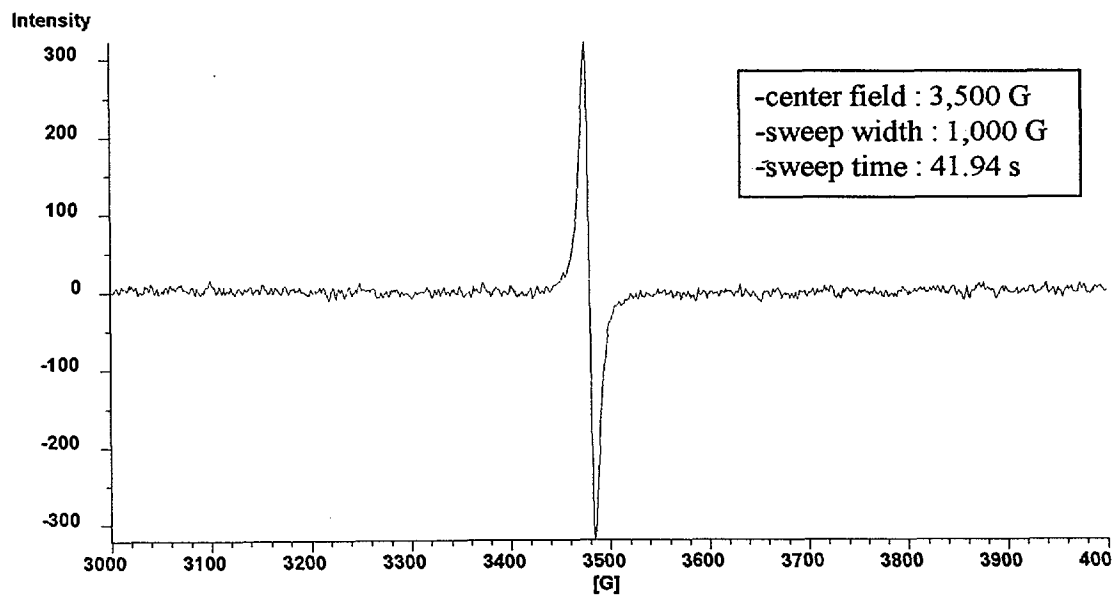


Fig.2-1-2-8. EPR Spectrum of S₁ Specimen in the Elapsed Time of 2 Months after Irradiation.

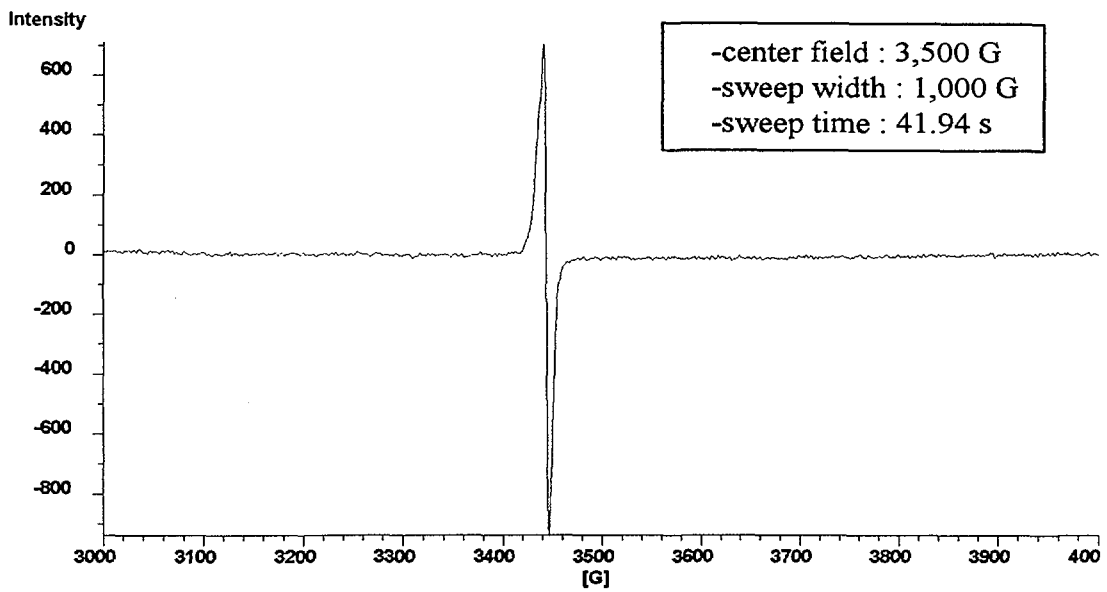


Fig.2-1-2-9. EPR Spectrum of S₃ Specimen in the Elapsed Time of 4 Hours after Irradiation.

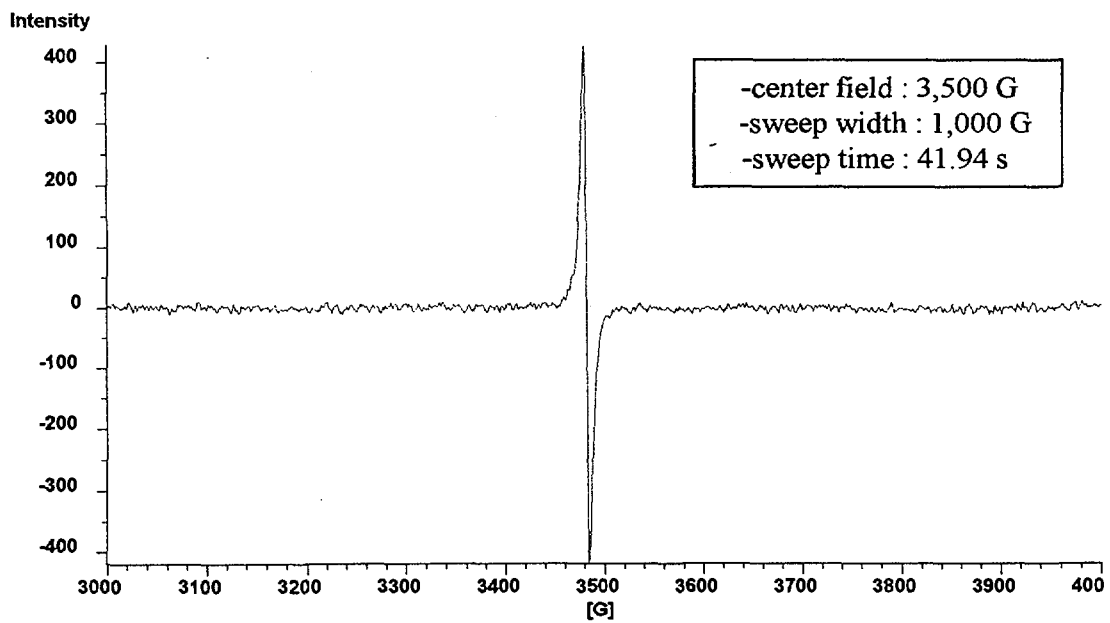


Fig.2-1-2-10. EPR Spectrum of S₁ Specimen in the Elapsed Time of 2 Months after Irradiation.

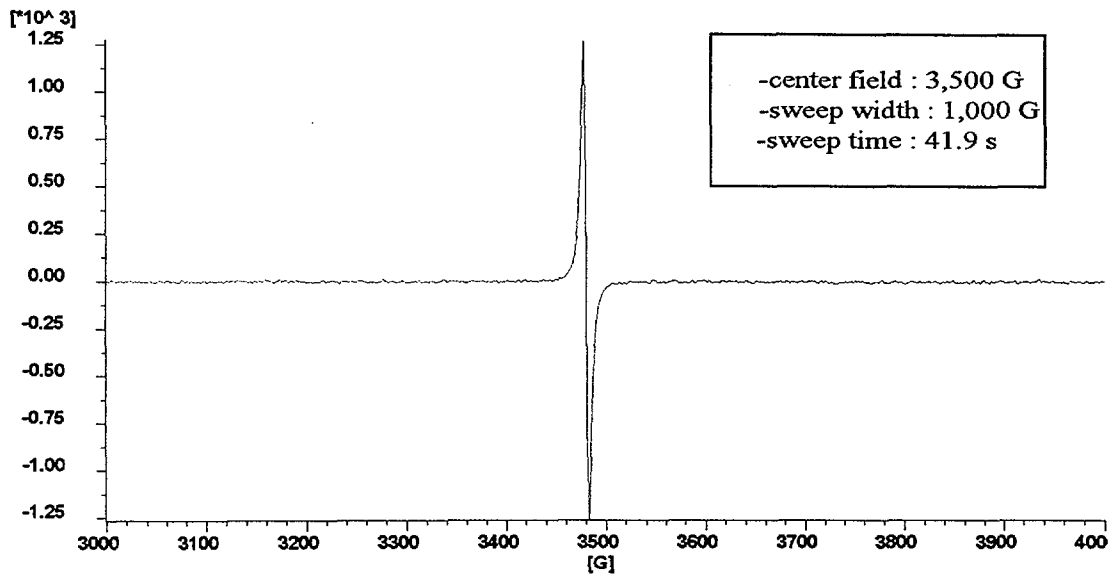


Fig.2-1-2-11. EPR Spectrum of S₄ Specimen in the Elapsed Time of 4 Hours after Irradiation.

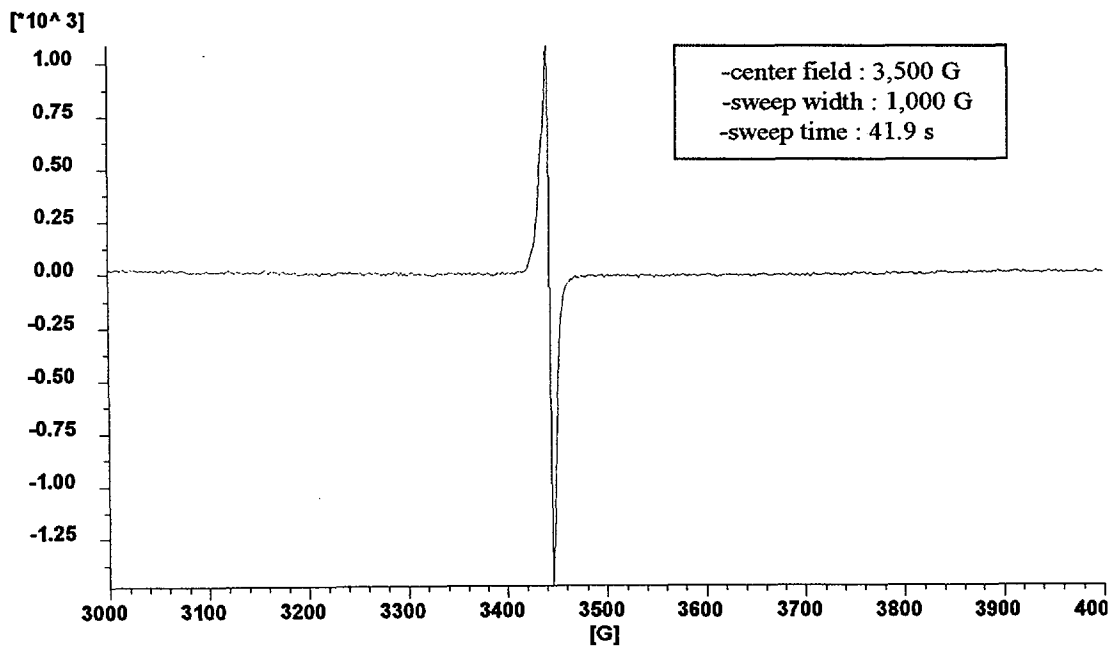


Fig.2-1-2-12. EPR Spectrum of S₄ Specimen in the Elapsed Time of 2 Months after Irradiation.

(2) 산소량

EPR 분석 시편과 마찬가지로 DLC 증착/감마선조사 및 DLC 미증착/감마선조사 시편으로부터 일정량을 잘라내어 LECO(모델: TC-136)사의 NITROGEN/OXYGEN DETERMINATOR을 사용하여 산소량을 측정하였다.

(3) 표면분석

DLC 증착/감마선조사, DLC 미증착/감마선조사 및 순수한 폴리카본네이트 시편 으로부터 6 mm x 6 mm 크기로 잘라내어 FISON Instruments사의 XPS 분석기(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 사용하여 각 시편 표면에서의 상대적인 산소 및 탄소량을 결정하였다. 각 시편의 XPS 스펙트럼은 그림2-1-2-13~그림2-1-2-18과 같다.

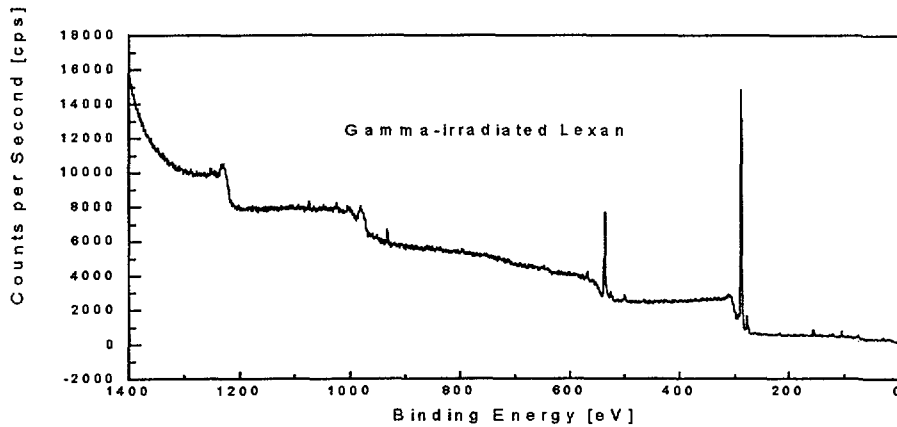


Fig.2-1-2-13. XPS Spectrum of Irradiated Polycarbonete Specimen(S₀).

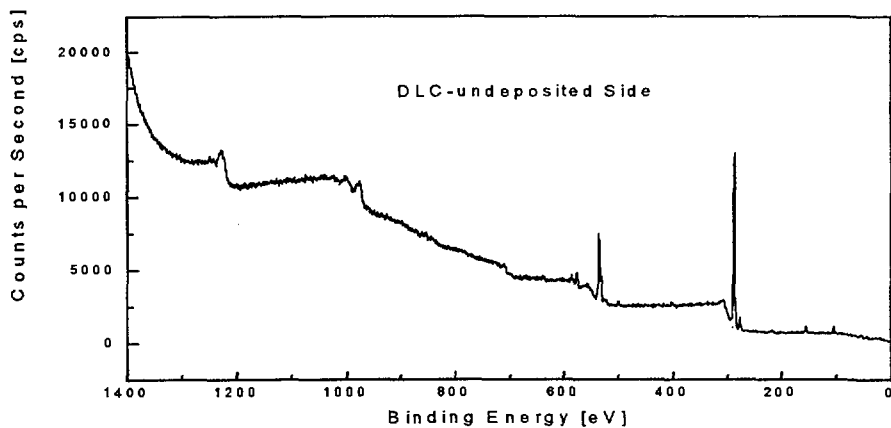


Fig.2-1-2-14. XPS Spectrum of DLC-undeposited Side on Polycarbonete Specimen(S₂).

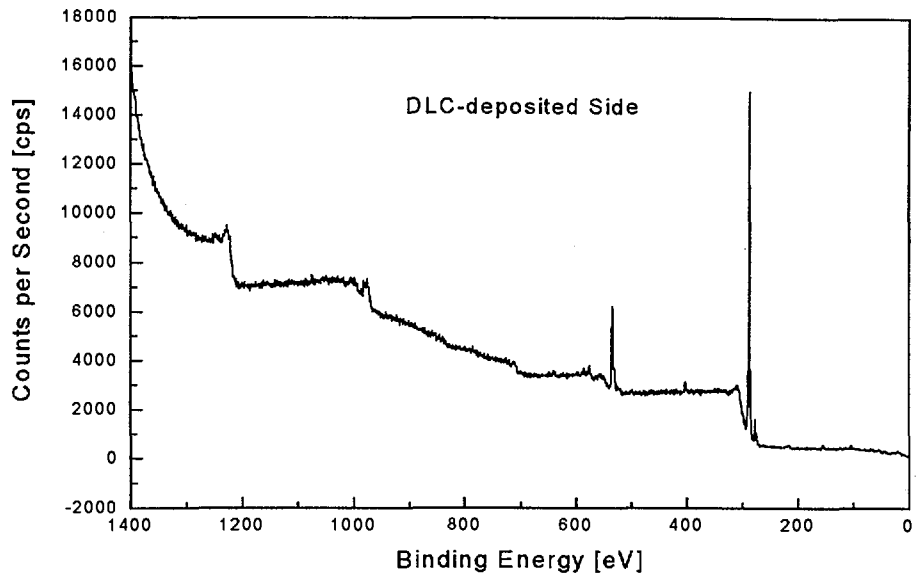


Fig.2-1-2-15. XPS Spectrum of DLC-deposited Side on Polycarbonatone Specimen(S₂).

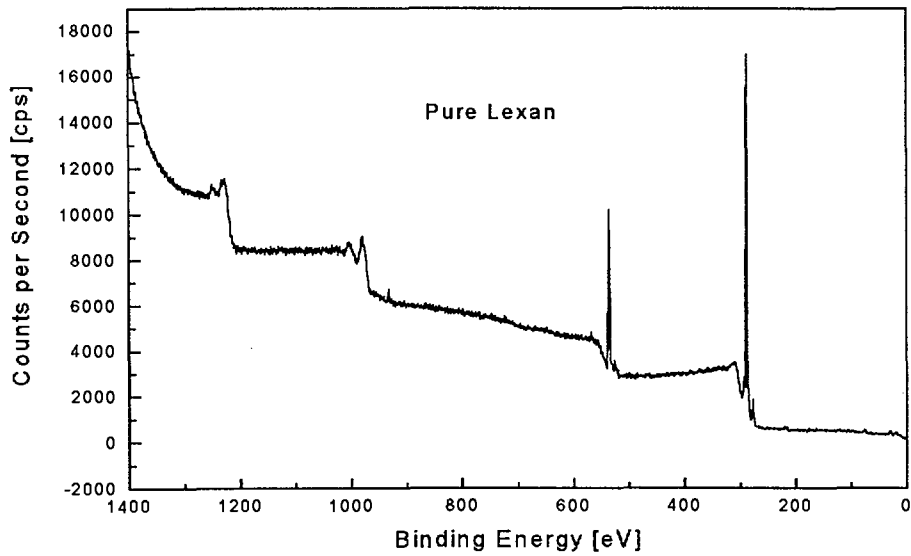


Fig.2-1-2-16. XPS Spectrum of of Pure Polycarbonatone(Lexan) Specimen.

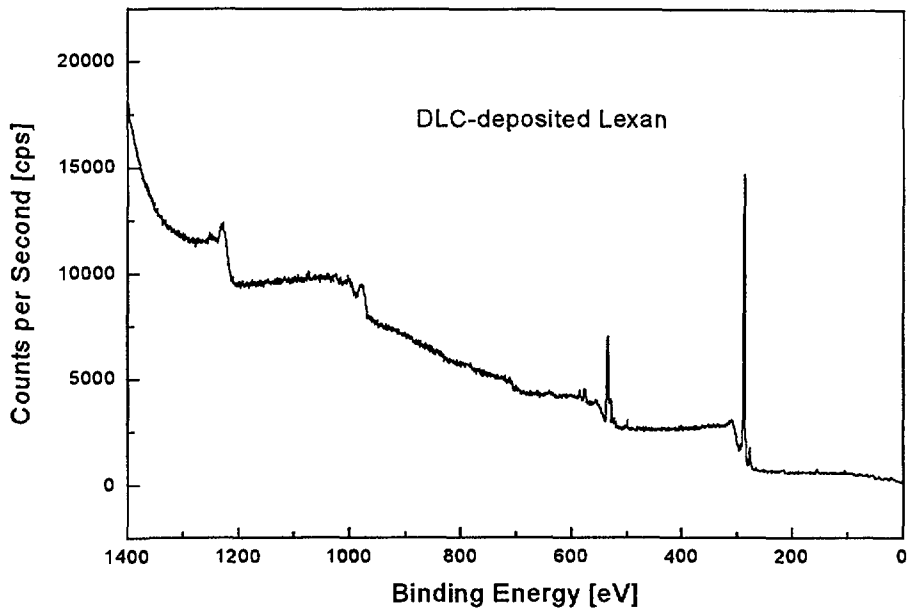


Fig.2-1-2-17. XPS Spectrum of DLC-deposited Side on Polycarbonate Specimen(S₂).

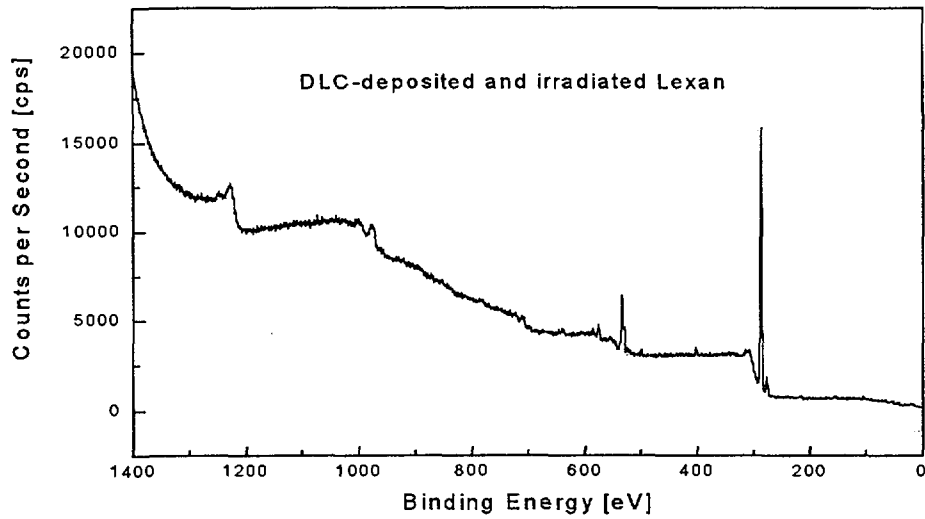


Fig.2-1-2-18. XPS Spectrum of DLC-deposited and -irradiated Polycarbonate(S₂).

제2절 연구결과 및 고찰

1. 폴리머재료내 래디칼 농도변화

DLC 증착 폴리카본네이트 시편의 EPR 스펙트럼 획득은 감마선조사후 4시간 및 2개월 시점에서 수행되었다. 각 시편의 래디칼 농도변화는 그림2-1-2-3~그림2-1-2-12의 EPR 스펙트럼 피이크 분석과 무게측정값으로부터 표2-2-1-1과 같은 결과를 얻었으며,

표2-2-1. 고준위 감마선조사 DLC 증착 폴리카본네이트 시편의 래디칼농도 변화

구 분		고준위 감마선조사 시편					미조사 시편
		S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	
상대 래디칼 농도	조사후4시간	2.53	4.21	6.40	7.30	7.33	-0.05
	조사후2개월	0.11	2.49	3.76	4.24	6.39	0.02
잔류 래디칼 분율		4.4 %	59.2 %	58.8 %	58.1 %	87.2 %	-
시편 무게		0.1164 g	0.1340 g	0.0932 g	0.0665 g	0.0854 g	-
DLC 박막 두께		-	3,740 Å	3,650 Å	5,420 Å	5,740 Å	-

그림2-2-1-1과 같이 도시하였다. 여기에서 상대 래디칼 농도는 각 피이크 면적을 정규화 값(normalisation value) 1.19×10^5 과 시편의 무게로 나누고 100을 곱한 값이다. 이 결과에서 보는바와 같이 DLC 박막을 증착하지 않고 단지 감마선조사만 시킨 S₀ 시편의 두 번

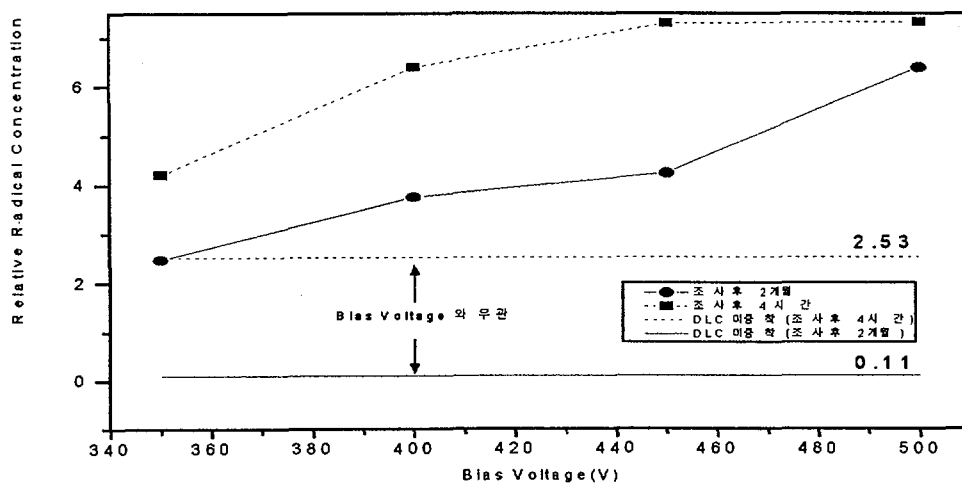


Fig.2-2-1-1. Radical Changes of the DLC-deposited Specimens after γ -irradiation.

제 측정시점(조사후2개월)에서의 래디칼 잔류 농도는 초기 측정시점(조사후 4시간)에 비해 4.4 %로 크게 줄어든 반면, DLC 증착/감마선조사 시편(S₁~S₄)의 경우 약 60 % 정도로 서서히 래디칼농도가 변화되는 것을 알 수 있다. 이러한 래디칼 농도 변화의 원인을 설명하기 위한 메카니즘은 정확히 알 수 없지만 폴리카보네이트내에 존재하는 래디칼이 그림2-2-1-2과 같이 주변 공기중의 산소와 반응하여 산화물을 형성하기 때문에 소멸되

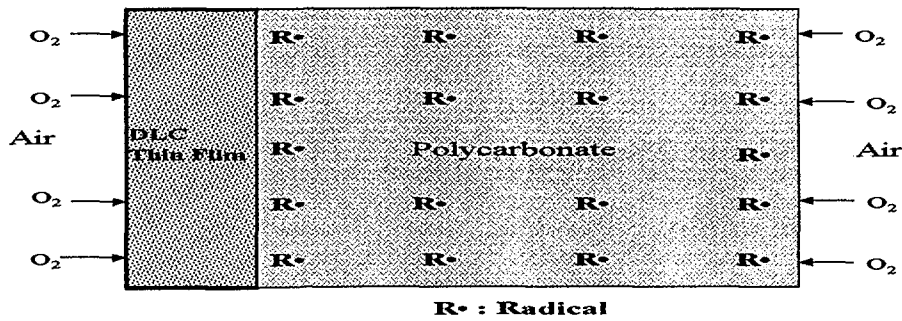
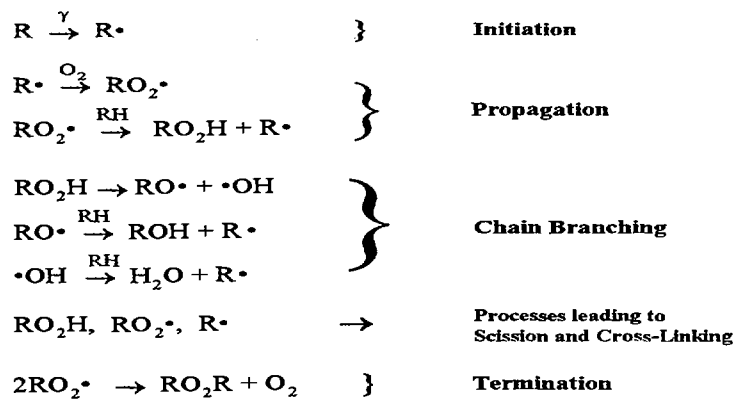


Fig.2-2-1-2. A Model for Radical-Oxygen Reaction and Antioxidation of DLC Thin Films.

는 것으로 생각할 수 있다. 또한 DLC 증착시편에서의 래디칼 농도변화 속도가 DLC 증착되지 않은 시편에 비해 작은 것은 화학적으로 불활성인 DLC 박막층이 래디칼과 산소의 반응을 방해하기 때문에 래디칼이 덜 소모되는 것으로 해석할 수 있다. 일반적으로 폴리머재료의 방사선산화기구(radiation-oxidation mechanisms)에 의하면⁷³⁾ 산소는 방사선조사로 생성된 자유래디칼과 반응하며, 그후의 퇴화반응은 다른 환경(온도상승, 자외선, 기계적 응력, 화학반응 등)에서 일어나는 반응과 유사하게 일어난다.



지금까지 방사선산화 저항성은 주로 폴리머재료에 안정화제(stabilizers)를 첨가하므로서 개선시켜 왔다. 그러나 래디칼과 산소의 반응이 재료의 표면근방에서 대부분 일어나기 때문에, 재료표면에 화학적으로 불활성인 박막을 코팅하므로서 방사선산화 저항성을 증가시킬 수 있다. 표2-2-1-1의 결과에서, DLC 증착 시편(S₁, S₂, S₃ 및 S₄)의 시간경과에 따른 래디칼 감소율이 DLC 미증착 시편(S₀) 보다 적은 것은 시편표면에서의 산화가 거의 일어나지 않으며, 조금이나마 래디칼이 감소하는 것은 시편의 DLC 코팅되지 않은 반대편 면이 산소와 반응을 일으켜 소멸되기 때문이라고 생각된다. 그리고 감마선조사 직후 래디칼 생성량이 S₁, S₂, S₃ 및 S₄ 보다 S₀가 적게 나타났는데, 이것에 대한 원인은 현시점에서는 알 수 없으며 앞으로 많은 실험과 분석을 통하여 해결해야할 문제이다.

2. 표면에서의 산소량 변화

DLC 증착 감마선조사 폴리카본네이트 시편과 미증착 감마선조사 폴리카본네이트 시편에 대하여 각 시편의 산소량을 NITROGEN/OXYGEN DETERMINATOR로 측정하여 그림2-2-2-1과 같은 결과를 얻었다. 그림에서는 약 2% 이내의 차이를 나타내지만 표 2-2-1-1에서와 같이 초기 래디칼 생성량을 고려한다면, 생성 래디칼 량이 두배 정도 적은 DLC미증착 시편이 더 많은 래디칼-산소 반응을 일으켰다고 할 수 있다. 다시 말해서 방사선 유도 산화가 더 많이 일어났다고 할 수 있다. 그러나 이러한 결과만으로 동일 시

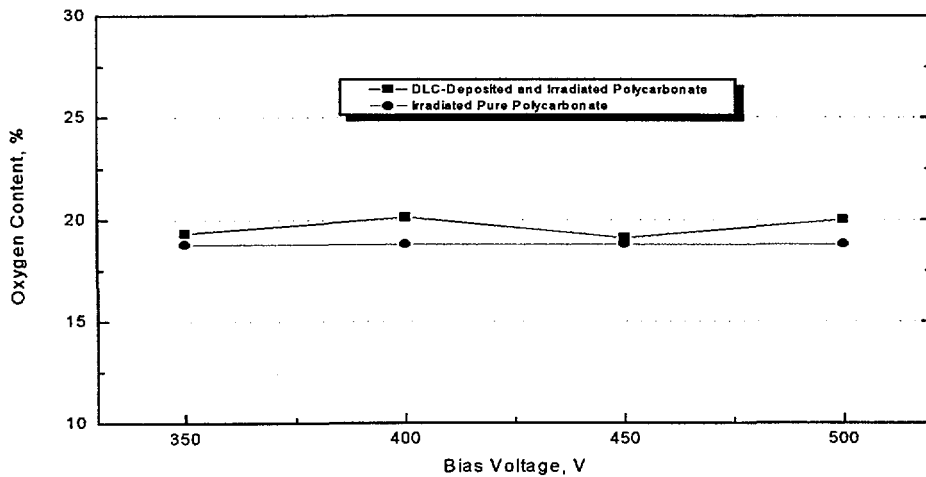


Fig.2-2-2-1. Oxygen Contents of DLC-Deposited and Undeposited Polycarbonate Specimens at the Elapsed Time of 4 Months after Irradiation.

편내에서 DLC 증착층이 산화가 적게 일어나고, 미증착층이 많이 일어났다고 단정할 수는 없다. 그래서 각 시편으로부터 높이 3 mm, 폭 1.5mm 및 길이 1.5 mm로 잘라내고, DLC 증착부분과 미증착부분으로 높이를 2등분하여 똑같은 산소분석 방법을 이용하여 그림2-2-2와 같은 결과를 얻었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 바이어스전압 450V 및 500V에서 만든 DLC 증착층을 제외하고 나머지 DLC증착층 부분이 산소농도가 적은 것으로 나타났다. 그러나 편차가 크기 때문에 신뢰성에 문제가 있음을 알 수 있다.

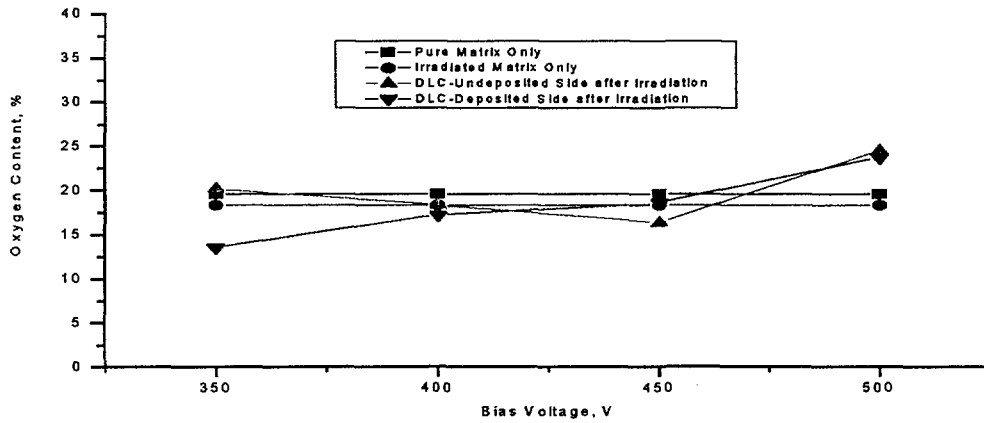


Fig.2-2-2-2. Oxygen Contents of DLC-Deposited Side, Undeposited Side and Pure Specimen before and after Irradiation.

따라서 이러한 의문점을 해결하기 위해서 DLC 증착 시편 S₂(bias voltage : 400V)의 두 표면과 감마선만 조사시킨 시편 S₀의 표면에서 XPS 스펙트럼을 그림2-2-2-3과 같이

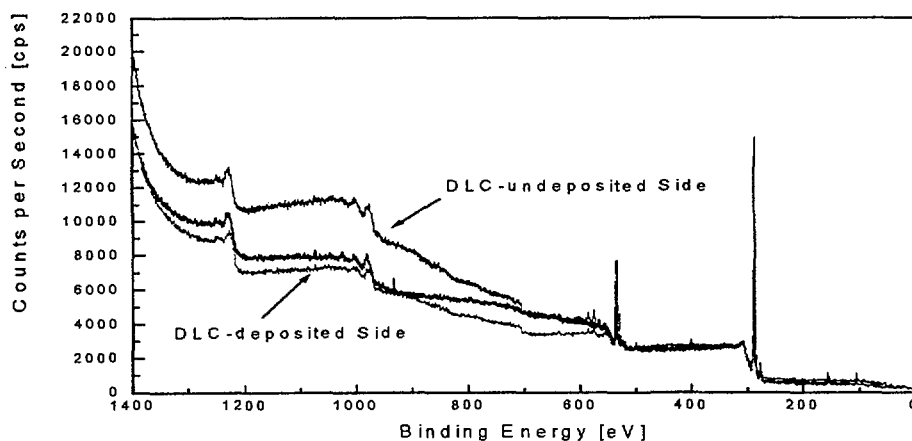


Fig.2-2-2-3. XPS Spectra of the Surface on the Specimen S₀ and S₂.

획득하여 각 표면에서의 산소농도를 비교하게 되었다. 우선 이 스펙트럼으로부터 산소(O 1s)와 탄소(C 1s)에 해당하는 각각 3개의 피크를 확장시켜 그림2-2-2-4 및 그림 2-2-2-5과 같이 비교하기 쉽게 나타내었다. 이들 피크 면적을 계산한 결과 표2-2-2-1

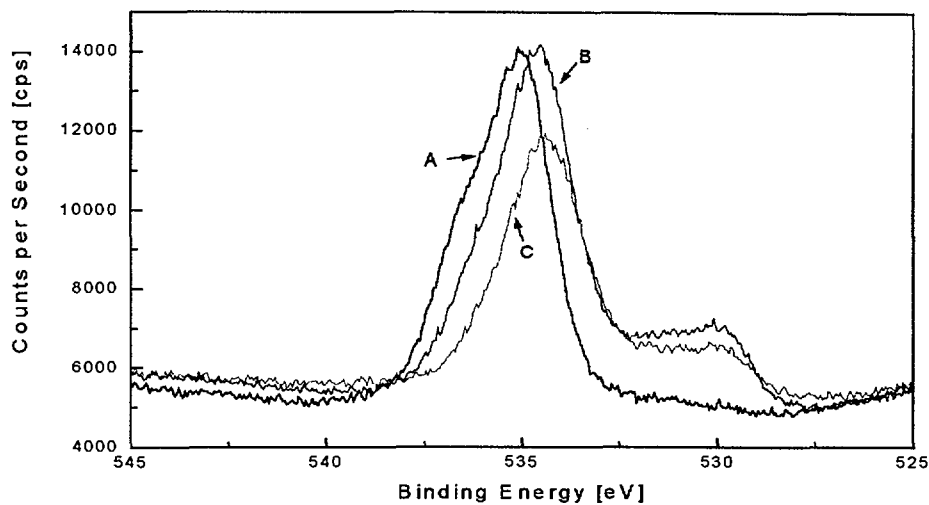


Fig.2-2-2-4. Expanded Peaks of O 1s on the XPS Spectra in Fig.2-2-2-3.

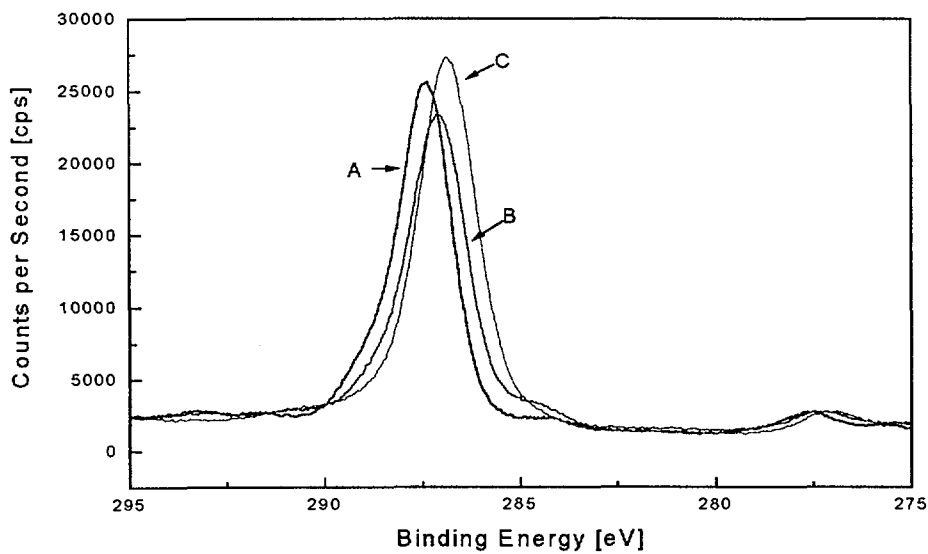


Fig.2-2-2-4. Expanded Peaks of C 1s on the XPS Spectra in Fig.2-2-2-3.

과 같이 DLC 미증착시편과 DLC 증착시편중 증착되지 않은 표면쪽에서의 산소농도가 큰 반면 DLC 증착표면에서의 농도는 작게 나타났다. 이러한 것은 화학적으로 불활성인 DLC 박막 증착층이 비증착면에 비해 상대적으로 산소와의 반응을 적게 일으켰다는 증거이다. 또한 이 그림에서 결합에너지(binding energy) 528~532 eV 사이에서 무딘 피이

표2-2-2-1. 감마선조사 및 미조사 시편의 XPS 스펙트럼 산소/탄소 피이크 분석 결과

구 분		감마선조사 XPS 시편		
		A	B*	C*
피이크 면적 (kcps)	O 1s	8,697	8,707	6,228
	C 1s	22,656	20,819	24,189

A: 순수 폴리카본네이트, B: DLC 미증착면, C: DLC 증착면

*: 시편 B와 C는 바이어스전압 400V에서 DLC 박막을 증착시킨 S₂ 시편중에서 잘라낸 시편

크가 형성되었는데, 이것은 DLC 박막증착 시편이 높은 산화분위기에서 과산화그룹 RCOOCR을 만들게 되고 이러한 것이 XPS 시험조건에서 불안정한 요소로 작용⁷⁴⁾하였기 때문에 생긴 피이크라고 생각된다.

**NEXT PAGE(S)
left BLANK**

제3장 결론 및 건의사항

폴리카보네이트판에 DLC 박막을 증착한후, 고준위 감마선을 조사시켜 방사선조사 효과를 관찰하였다. 이를 위하여 폴리카보네이트 시편에 DLC 증착은 커패시티브형 플라즈마 화학증착(capacitive-type plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법을 사용하였으며, 이러한 시편에 대한 감마선조사는 KAERI의 고준위 방사선조사시설을 이용하였다. 각 시편에 대한 DLC 증착조건은 증착시스템 압력을 300 mTorr, 바이어스전압을 350 V, 400 V, 450 V 및 500 V, 증착시간을 30분, 그리고 증착기체로는 순수 CH_4 를 사용하였다. DLC 증착 시편 및 미증착시편에 대한 감마선조사는 1,173/1,332 keV의 에너지를 갖는 Co-60 선원을 사용하였으며, 조사선량은 똑같이 10^6 rad로 하였다.

DLC 증착/감마선조사 및 DLC 미증착(순수 카보네이트)/감마선조사 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유라디칼(free radical)의 상대적인 량(relative concentration)은 감마선조사후 4시간 및 2개월 경과시점에서 EPR(electron paramagnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 결정하였다. 이러한 시편에 대한 EPR 분석결과로부터, DLC 증착을 하지 않은 시편의 2개월 경과후 라디칼농도변화는 초기의 측정시점에 비해 4.4 %로 크게 줄어든 반면, DLC증착 시편의 경우 약 60 %로 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 폴리카보네이트시편내에 존재하는 라디칼이 주변 공기중의 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 것을 DLC 박막층이 방해하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 것은 각 시편의 벌크(bulk) 및 표면 산소분석을 통하여 산화정도를 확인함으로써 그러한 현상을 어느정도 규명하게 되었다. 좀더 정확한 해석은 앞으로 더 많은 실험과 분석을 통하여 이루어질 것이다. 지금까지 폴리머재료의 방사선산화(radiation oxidation) 저항성이 안정화제 첨가로 개선시킨 것에 반해, 본 연구에서는 방사선산화 저항성이 DLC 박막층에 의해서 증가될 수 있다는 것을 실험을 통하여 확인하였다.

참 고 문 헌

1. F.Boquet and K.F.Koprowski, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-29, 1629(1982).
2. R.L. Cloug, K.T. Gillen, J.L. Campan, G. Gaussens, H. Schonbacher, T. Seguchi, H. Wilski and S. Machi, Nucl. Safety 25, 238(1984).
3. D. Johnson, S. Burnay and D. Phillips, The Effects of Gamma Radiation on Polymer Matrix Waste Forms, AERE R12081, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, UK, June 1986.
4. P. Soo, B. Bowerman, J. Clinton, and C. Anderson, Low-Level-Waste Package and Engineered-Barrier Study, WM-3291-1, Quaterly Report, Brookhaven National Laboratory, New York, Nov. 1986.
5. W.Skiens, Radiat. Phys. Chem. 15, 47(1980).
6. T.Davidson, ed., Polymers in Electronics, ACS Symp. Ser. 242, American Chemical Society, Washington, D.C., 101(1984).
7. L. F. Thompson, C. G. Wilson, and M. J. Bowden, Introduction to Microlithography, ACS Symp. Ser. 219, American Chemical Society, Washington, D.C., pp.9,10,122,138(1983).
8. F. A. Makhlis, Radiation Physics and Chemistry of Polymers, Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
9. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
10. F. Williams in M. Dole, ed., The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. I, Academic Press, New York, Chapt.2(1972).
11. P. Ausloos, ed., Fundamental Processes in Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
12. M. Dole, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. I, Academic Press, New York, 1972.
13. C. David in C. H. Bamford and C.F.H. Tipper, eds., Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, Chapt.2(1975).
14. D. C. Waterman and M. Dole, J. Phys. Chem. 74, 1913(1970).
15. M. Iwasaki, K. Toriyama, H. Muto, and K. Nunome, J. Chem. Phys. 65, 596(1976).
16. M. Dole and C. Keeling, J. Am. Chem. Soc. 75, 6082(1953).
17. M. Dole and F. Cracco, J. Phy. Chem. 66, 193(1962).
18. R. L. Clough, ACS National Meeting Abstracts, Vol. 188, American Chemical Society Div. of Phys, Chem., Philadelphia, Aug. 26-31, p.45(1984).
19. R. L. Clough, J. Chem. Phys., 87, 1588(1987).
20. H. Wilski, E. Duch, H. Leugering, and S. Rosinger, Coll. and Poly. Sci. 259, 818 (1981).
21. R. L. Clough, J. Am. Chem. Soc. 102, 5242 (1980).
22. Y. Sirois and R. Wigmans, Nucl. Inst. and Meth. A240, 262 (1985).
23. H. wasserman and R. Murray, Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979.
24. B. Ranby and J.F.Rab다, eds., Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

25. R. L. Clough, K. T. Gillen, and C. A. Quintana, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23, 359 (1985).
26. T. Bowmer, L. Cowen, J. O'Donnell, and D. Winzor, *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 425 (1979).
27. H. Fisher, K. Hellwege and P. Neudorfl, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 2109 (1963).
28. Y. Hori, S. Shimada, and H. Kashiwabara, *Polymer* 18, 151 (1977).
29. D. Tabb, J. Sevcik, and J. Koenig, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13, 815 (1975).
30. G. D. Mendenhall, *Agnew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 225 (1977).
31. H. Matsuo and M. Dole, *J. Polym. Chem.* 63, 395 (1959).
32. C. Decker and F. Mayo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 11, 2847 (1973).
33. K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20, 2681 (1982).
34. R. L. Clough and K. T. Gillen in P. Klemcheck, ed., *Polymer Stabilization and Degradation*, ACS Symp. Ser. 210, American Chemical Society, Washington, D.C., Chapt. 28(1985).
35. K. T. Gillen, R. L. Clough, and C. A. Quintana, *Polym. Deg. Stab.* 17, 31 (1987).
36. K. T. Gillen, R. L. Clough, and N. J. Dhooge, *Polymer* 27, 225 (1986).
37. H. Wilski, E. Gaube and S. Rosinger, *Kerntechnik* 5, 281 (1963).
38. I. Kuriyama, N. Hayakawa, Y. Nakase, J. Ogura, H. Yagyu, and K. Kasai, *IEEE Trans. El. Ins.* EI-14, 272 (1979).
39. R. C. Giberson, *J. Phys. Chem.* 66, 463 (1962).
40. F. Yoshi, T. Sasaki, K. Makuuchi, and N. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1343 (1986).
41. R. L. Clough and K. T. Gillen, *Nucl. Tech.* 59, 334 (1982).
42. R. L. Clough and K. T. Gillen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19, 2041(1981).
43. H. Wilski, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 71, 13 (1984).
44. W. Parkinson and D. Binder in *Materials for Nuclear Applications*, ASTM Tech. Publ. #276. (1960).
45. R. L. Clough and K. T. Gillen, J. L. Campan, G. Gaussens, H. Schonbacher, T. Seguchi, H. Wilski and S. Machi, *Nucl. Safety* 25, 146 (1984).
46. D. J. Carlsson, C. J. B. Dobbin, J. P. T. Jensen, and D. M. Wiles in P. Klemchuck, ed., *Polymer Stabilization and Degradation*, ACS Symp. Ser. 280, American Chemical Society, Washington, D.C., Chapt. 25(1985).
47. D. J. Carlsson, C. J. B. Dobbin, and D. M. Wiles, *Macromolecules* 18, 1791 (1985).
48. C. Sandford, *Trans. Nuclear Soc.* 46, 363 (1984).
49. P. Horng and P. Klemchuck, *Plast. Eng.* 35, Apr. 1984.
50. J. Voight and H. Wilski, *Der Einfluss von Stabilisatoren auf die Halbwertsdosis von Nieder-druckpolyethylen und Polypropylen*, International Atomic Energy Agency (IAEA) Advisory Group Meeting on Radiation Degradation of Polymers, Cardarache, France, April 1983.
51. K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21, 1173 (1983).
52. C. Decker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15, 781 (1977).
53. T. Seguchi, K. Arakawa, N. Hayakawa and S. Machi, *Radiat. Phys. Chem.* 18, 671 (1981).
54. T. Seguchi, private communications, 1983 and 1984.
55. L. A. Thurell, *Radiation Sterilization for Polypropylene*, Second Annual Medical Plastics Conference, Washington, D.C. Sept. 1984.

56. T. S. Dunn, E. E. Williams, and J. L. Williams, *Radiat. Phys. Chem.* 19, 287 (1982).
57. J. L. Williams, T. S. Dunn, and V. T. Stannett, *Radiat. Phys. Chem.* 19, 291 (1982).
58. T.S. Dunn and J.L. Williams, *J. Indust. Irrad. Tech.* 1, 33(1983).
59. L. Zlatkevich, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*23, 2633(1985).
60. K. Wundrich, *Radiat. Phys. Chem.* 24, 503(1985).
61. H. Wilski, *Radiat. Phys. Chem.* 29, 1 (1987).
62. T. Seguchi, S. Hashimoto, K. Arakawa, N. Hayakawa, W. Kawakami, and I. Kuriyama, *Radiat. Phys. Chem.* 17, 195 (1981).
63. German Committee on Standards, Testing of Materials, Methods of Exposure to High-Energy Radiation, German Industrial Standard DIN-53750, 1975.
64. German Committee on Standards, Testing of Electrical Insulating Materials, Determination of the Resistance to Ionizing Radiation, German Industrial Standard DIN-53751, 1975.
65. German Electrotechnical Society, Guide for Determining the Effects of Ionizing Radiation on Insulating Materials, Part I, German Electrotechnical Society Standard VDE-0306, 1982.
66. International Electrotechnical Commission, Guide for Determining the Effects of Ionizing Radiation on Insulating Materials, Part I : Introductory Document, Report IEC 544-1, 1977.
67. International Electrotechnical Commission, Guide for Determining the Effects of Ionizing Radiation on Insulating Materials, Part 2 : Procedures for Irradiation, Report IEC 544-2, 1979.
68. K. T. Gillen and R. L. Clough, *Radiat. Phys. Chem.* 22, 537 (1983).
69. K. T. Gillen and R. L. Clough, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23, 2683 (1985).
70. S. G. Burnay and J. W. Hitchon, Predictions of Service Lifetimes of Elastomeric Seals During Radiation Aging, AERE R11370, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, UK, Oct. 1984.
71. S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, Vol.42, 2953(1971).
72. C.V. Deshpandey and R.F. Bunshah, Diamond and Diamondlike Films: Deposition Process and Properties, *J. Vac. Sci. Technol.* A7(3), 1989.
73. Jacqueline I. Kroschwitz et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.13, John Wiley & Sons, 688(1988).
74. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd Ed., Vol.1, John Wiley & Sons Ltd, 445(1990).

서 지 정 보 양 식

수행기관 보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/RR-1851/98					
제목/부제		폴리머재료의 내방사선 특성강화 연구			
책임자 및 부서명		박광준 (사용후핵연료기술개발팀)			
연구자 및 부서명		박광준(사용후핵연료기술개발팀) 조수행(사용후핵연료기술개발팀)			
발행지		발행기관	한국원자력연구소	발행일	1998.1.20
페이지	67	도표	있음(O), 없음()	크기	cm
참고사항					
비밀여부	공개(O), 대외비, __급비밀			보고서종류	연구보고서
연구위탁기관				계약 번호	
초록 (300 단어 내외)					
<p>폴리머재료의 내방사선 특성을 강화하기 위하여 DLC 박막증착 폴리카본네이트 시편을 고준위 감마선에 조사시켜 방사선 조사효과를 관찰하였다. 이를 위하여 폴리카본네이트 시편에 DLC 증착은 플라즈마 화학증착(PECVD) 시스템을 이용하였으며, 감마선 조사는 KAERI의 고준위 방사선 조사시설을 이용하였다. 각각의 시편에 대한 조사선량은 똑같이 10^6 rad로 하였다. DLC 증착 및 미증착 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유라디칼의 상대적인 양은 감마선조사후 4시간 및 2개월 경과시점에서 EPR 스펙트럼을 분석하여 결정하였다. EPR 분석결과로부터, DLC 증착을 하지 않은 시편의 2개월 경과후 라디칼농도변화는 초기의 측정시점에 비해 4 %정도로 크게 줄어든 반면, DLC증착 시편의 경우 약 60 %로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 결국 이러한 값은 방사선산화 저항성이 DLC 박막층에 의해서 증가될 수 있다는 것을 확인시켜 주는 것이다.</p>					
주제명 키워드(10단어 내외)		DLC 박막, 플라즈마화학증착, 폴리카본네이트, 방사선 퇴화, 방사선 산화, 라디칼, 폴리머재료, 내방사선, 감마선조사			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1851/98			
Title/Subtitle	A Study on the Improvement of Radiation Resistance for Polymer Materials		
Project Manager and Dept.	K.J. PARK (Department of Spent Fuel Technology Development)		
Researcher and Dept.	K.J. PARK (Department of Spent Fuel Technology Development) S.H. CHO (Department of Spent Fuel Tecchnology Development)		
Pub. Place	Publisher	KAERI	Pub. Date 1999.1.20
Page 67 p.	Ill. & Tab.	Yes(O), No()	Size cm
Note			
Classified	Open(O), Outside(), --- Class	Report Type	RR
Sponsoring Or.		Contract No.	
Abstract (About 300 words)	<p>DLC(Diamond-like carbon) thin film-deposited polycarbonate specimens were irradiated by high level gamma-ray and made observation of their irradiation effects. In order to do that, diamond-like carbon thin films were deposited on polycarbonate specimens by plasma-enhanced chemical vapor deposition, and then those specimens were irradiated in the high level irradiation facility in KAERI at the same dose rate of 10^6 rad. Relative concentration of free radicals generated during irradiation of the DLC-deposited and undeposited specimens was determined by the analysis of EPR(electron paramagnetic resonance) spectrum at the elapsed time of 4 hours and 2 months after irradiation of those specimens. As a result of the analysis, it was found that the radical concentration in the DLC-undeposited specimen at the elapsed time of 2 months reduced rapidly in 4 % compared with that at the elapsed time of 4 hours, whereas the concentration in the DLC-deposited specimens decreased slowly in the vicinity of 60 %. Consequently, DLC thin film-deposited polycarbonate specimens resulted in the increase of radiation-oxidation resistance.</p>		
Subject Keywords (About 10 words)	DLC thin films, PECVD, polycarbonate, radiation degradation, radiation oxidation, radical, polymer materials, radiation resistance, gamma irradiation		