

무기 fluor 함침 이중구조 폴리설폰막의 제조

한명진, 남석태, 이근우*, 서범경*
경일대학교, 한국원자력연구소*

Preparation of fluor-impregnated double-layered membrane

Myeong-Jin Han, Suk-Tae Nam, Kune-Woo Lee*, Bum-Kyoung Seo*
Kyungil University, Korea Atomic Research Institute*

서론

최근 방사성물질을 산업에 적용하기 위한 연구가 다각도로 진행되고 있다. 특히, ^{14}C , ^3H 및 ^{35}S 와 같은 베타선 방출체 (β -emitters) 들은 실험실에서 사용되는 대표적인 방사성 핵종으로서, 이들의 경로 및 농도는 전류, 음영 정도, 또는 전자 펄스 숫자 등을 측정함으로써 정량화가 가능하다[1]. 이처럼 방사성핵종을 사용하는 방법은 측정하고자 하는 물질을 파괴하지 않고 아주 섬세하고 정확하게 추적할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나, 방사성핵종을 장기간 사용할 경우, 관리구역에서 이들의 누적 가능성은 증대될 것이며, 적절히 제어되지 않을 경우 관련자의 건강을 위협할 수 있는 수준에까지 도달할 수 있게 된다. 따라서, 연구원들의 안전을 위해서는 이들 방사능 물질의 오염도를 정기적으로 측정하여 누적 가능성을 방지하는 것이 필요하다. 미국의 핵규제위원회 (Nuclear Regulatory Commission)의 규정에 따르면, 방사성핵종을 사용하는 모든 실험실에서는 방사능 오염도에 대한 정기적인 점검을 통해, 방사성 관리구역을 감시하도록 하고 있다[2].

베타선 방출체는 대표적 방사성핵종으로서 α -동위원소에 비해 상대적으로 낮은 방사능 에너지를 보유하므로 기존의 방사능 측정기로서는 효율적으로 감지하기 어렵다. 일반적으로 표면오염도를 측정하는 방법으로는 직접법과 간접법으로 나눌 수 있다. 직접법의 경우 검출기를 직접 특정 표면 오염도를 측정하는 것으로, 측정은 용이하나 주변의 방사성 오염에 영향을 많이 받게되므로, 간접법을 일반적으로 사용한다. 따라서, 미국 핵규제위원회에서 규정한 wipe test가 가장 일반적으로 적용되고 있다. 핵규제위원회의 지침에 따르면, 방사성핵종을 사용하는 연구실에서는 정기적으로 wipe test를 수행하여 실험실 바닥이나 실험 테이블의 방사능 오염도를 측정함으로써, 이들 지역의 세척 또는 교환 여부를 파악해야 한다고 규정짓고 있다. Wipe test를 수행함에 있어 어떤 특정 매체나 적용 방법에 대한 정확한 언급은 없으며, 단지 오염이 예상되는 표면을 일정하게 감시할 수 있는 방법이면 가능하다고 규정하고 있다. 시험 방법의 예로서는, 오염 예상 지역으로부터 방사성동위원소인 방사성핵종을 매체를 이용하여 걷어 내고 이들 방사성 물질을 기기를 통하여 정량화하는 것을 권장하고 있다. 현재, 가장 보편적으로 이용되고 있는 방법은 wiping 매체로서 smear paper 등을 사용하여 오염 예상지역을 문지르고 이를 채취된 시료를 액체섬광계수기나 저준위 알파/베타 계수기를 이용하여 오염도를 평가하는 것이다[3].

한편, wiping에 의해 매체로 옮겨진 방사능물질을 섬광보조용액의 도움 없이 매체와의 직접 반응에 의해 탐지할 수 있는 측정막 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-10]. 본 연구에서는 폴리설폰에 무기 형광체가 함침된 표면오염도 측정막을 제조함에 있어, 방사능 자동측정 장치에 직접 적용시킬 수 있는 특성을 지니는 2중 구조의 막을 개발하였다. 이를 위해 비흡습성 및 저비점의 용매를 포함하는 폴리설폰 용액을 제막하고 이로부터 용매 증발을 통해 폴리설폰의 유리화에 의해 형성된 1차 고분자 지지체를 만들고, 이에 2차 제막용액을 도포하고 이를 용액의 상전환을 통해 고형화되는 막을 제조하고 이들의 형상 및 방사성 핵종의 탐지 특성에 대해 조사하였다.

실험

무기 형광체가 함침된 막은 두 차례의 제막 과정과 고형화 과정을 거쳐 제조하였다. 지지용 1차막은 메틸렌클로라이드 (MC) 80 g과 폴리설펜 (PSF) 25 g을 혼합한 투명한 1차 제막용액을 만들고, Doctor Blade (Sheen applicator, England)를 이용하여 유리판 위에 300 μm 의 이격 두께로 제막하여 용액 필름을 만들었다. 1차 제막에서 얻어진 폴리설펜 필름 위에, 디메틸포름아마이드 25 g과 폴리설펜 4.5 g으로 이루어진 균일한 용액에 CAYS 5g을 분산시킨 2차 제막용 용액을 만들고 유리판과 200 μm 이격 두께로 도포함으로써, CAYS를 포함하는 용액이 1차 고형화 필름 위에 덮여지도록 제막하였다. 1차 지지용 폴리설펜 고형화 필름과 CAYS를 포함하는 2차 용액 필름으로 이루어진, 2중 구조를 지니는 용액 필름은 물 또는 메틸알코올의 비용매에 침지시켜 최종 고형화 되었다. 비용매 욕조에 침지되어 고형화한 막은 24시간 경과 후 침지용 비용매 욕조로부터 대기로 옮겨져 비용매가 증발되도록 하였다.

제조한 CAYS 함침막의 형상은 전자주사현미경 (SEM, Philips XL30W)을 이용하여 분석하였다. 샘플들은 액체질소를 사용한 심냉 조건 아래에서 준비하였고, 대기 중에서 건조하였다. 모든 시편들은 촬영 전에 금-팔라듐 (6:4) 합금을 도포하였다.

제조한 fluor 함침막의 방사선학적인 적용성을 평가하기 위하여 저에너지 β -선 방출핵종인 ^{14}C 를 이용하였다. 준비한 ^{14}C 표준선원에 이소프로판올을 첨가하여 방사능 농도가 2.3 Bq/ μl 인 표준용액을 제조하였다. 표준용액을 여러 가지 공정에 따라 제조한 fluor 함침막에 50 μl 를 도포하였다. 방사성 표준용액을 도포한 함침막은 광전자증배관을 이용하여 측정하였고, 함침막에서의 광전환 비율을 평가하기 위하여 저준위 알파/베타 계수기를 이용하여 비교하였다.

결과 및 고찰

용매와 고분자로 이루어진 1차 제막용액으로부터 고형화된 폴리설펜 필름은 용액 상태의 투명함을 유지함으로써, 제막용액의 고형화가 치밀한 구조를 유지하는 균일한 유리화에 의해 진행되었음을 확인시켜 준다. 이물질이 존재하지 않는 유리판 위에 도포하였을 때, 고형화된 필름은 유리판 위에 고착되어 평균 45 μm 의 균일한 두께를 유지하였다. CAYS가 분산된 2차 제막용액은 고형화된 폴리설펜 투명 필름 위에 유리판으로부터 200 μm , 즉 고형화된 필름으로부터 155 μm , 이격 두께로 도포되었으나, 이격 두께를 낮출 경우 2차 제막용액이 1차 필름 위에 균일하게 도포되지 않았다. 또한, 디메틸포름아마이드를 2차 용액의 용매로 하여 제막하고 대기에 방치하였을 경우, 막 표면에서 일어나는 액체-액체 상분리 과정에서 CAYS 입자들이 고분자 구조로부터 분리되어 쉽게 막으로부터 유리되는 현상을 보여 주었다.

Fig. 1에서 보여지는 바와 같이, 2차 용액으로부터 생성된 CAYS 함침막 구조는 1차 지지체 구조로부터 확연히 구분되는 형상을 보여준다. 즉, 치밀한 구조를 보여주는 지지체 부분과 다공성 구조의 비대칭형 구조를 포함하는 지역으로 나누어진다. 2차 제막을 통해서 이루어진 CAYS 함침 지역은 침지용 비용매를 접했던 표면 부분에서 상대적으로 밀집된 형상을 보여주고, 밀집 지역의 바로 밑에는 손가락 형태의 큰 기공을 지니는 일반적인 상전환 공정의 고분자 막에서 나타나는 전형적인 비대칭형 구조를 보여주고 있다. 메타놀에 침지되어 제조된 막 (Fig. 1 (a))은 물 침지 욕조에서 제조된 막 (Fig. 1 (b)) 보다 상대적으로 두터운 표면 지역과 표면 아래 부분에서 발달된 큰 형태의 기공을 보여주며, 기공 부분이 상대적으로 크게 존재하는 것이 보인다. 한편, 물에 침지되어 제조된 막은 상대적으로 밀집된 표면으로부터 아래쪽으로 점차적으로 막의 기공이 확대되는 형상을 보여주고 있다. 이들 비용매 침지에 의해 고형화된 함침막들은 곳곳에 CAYS 입자들이 고분자 구조 내에 분산되어 존재하는 것이 확인된다.

그러나, 이들 고분자막의 구조를 보다 상세히 살펴보면 두 구조 사이의 연결 부분에 상대

적으로 균일한 스폰지 형태의 등근 구조의 기공을 포함하는 부분이, CAYS 함침 지역과 치밀한 폴리설펜 지지층 사이에, 존재함이 보여진다(Fig. 2). 이러한 고립된 스폰지 형태의 구조에서 보여지는, 등근 형태의 기공은 열역학적 평형에 가까운 조건에서 비용매의 핵형성에 의해 형성되어 진다.

따라서, 이러한 연결 부분의 구조적 특성은 2차 제막용액에 존재하는 디메틸포름아마이드가 제막 후 1차 고형화 필름의 접촉 부분에서 폴리설펜 필름에 침투하여 고농도의 폴리설펜 용액이 형성되고, 이 고농도 지역은 2차 제막필름의 표면으로부터 필름 내부로 확산하여 도달된 침지용 비용매, 물 또는 메타놀에 의해 비교적 열역학적 평형에서 상분리가 일어났음을 나타낸다. 한편, 이러한 구조는 1차 구조와 2차 구조가 연결 부분의 계면에서 완전히 혼합되어 서로 완전히 결합되었음을 확인시켜 준다 (Fig. 3(b)).

Fig. 3은 2차 제막으로 형성된 막 표면 부분의 확대 형상을 보여준다. 메타놀에 침지되어 형성된 막의 표면(Fig. 3(a))이 물에 침지되어 형성된 막보다 상대적으로 치밀한 구조를 지니고 있음을 보여준다. 특히, 물에 침지되어 제조된 막에서는 표면 부분에 알갱이 형태들이 존재함을 알 수 있다.

CAYS 함침막과 방사선과의 상호작용에 의하여 생성된 형광을 측정하여 이들의 성능을 고분자 함침막의 형상과 연계시켜 해석하였다. 제조된 측정막의 표면에 동일한 양의 방사성 핵종을 투여하고 발생하는 형광의 양을 계수하여 막의 탐지 특성을 측정하였다. 형광으로의 전환 능력은 메타놀에 침지시켜 제조한 막이 상대적으로 높은 측정값을 나타내었다. 이는 막의 형상에 있어 기공의 많음보다는 표면에서의 CAYS 밀집도에 의한 영향이 막의 측정 기능을 좌우하는 것으로 분석되었다.

참고문헌

1. Muramatsu, M., *Surface and Colloid Science*, **6**, 101 (1973).
2. U.S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Safety Surveys at Medical Institutions", Washington DC, NRC Regulatory Guide 8. 23, Rev. 1, January 1981.
3. Klein, R. C., Linins, L. and Gershey, E. L., *Health Phys. Soc.*, **62**, 186 (1992).
4. Wunderly, S. W. and Quint, J. F., US Patent 4,916,320 (1990).
5. Schellenberg, K. A., US Patent 4,562,158 (1985).
6. Costa, L. F., Harrington, D. C. and Miller, R. S., US Patent 4,692,266 (1987).
7. Potter, C. G. and Warner, G. T., "Scintillation counting of harvested biological samples with low energy beta emitters, using solid scintillant filters", In Ross, H., Noakes, J. E. and Spaulding, J.D. (Eds.), *Liquid Scintillating Counting and Organic Scintillators*, Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, 1991.
8. Han, M. J., Bummer, P. M. and Jay, M., *J. Membrane Sci.*, **140**, 235 (1998).
9. Han, M. J., Bummer, P. M. and Jay, M., *J. Membrane Sci.*, **148**, 223 (1998).
10. Han, M. J. and Jay, M., *Korea Polymer J.*, **6(4)**, 341 (1998).

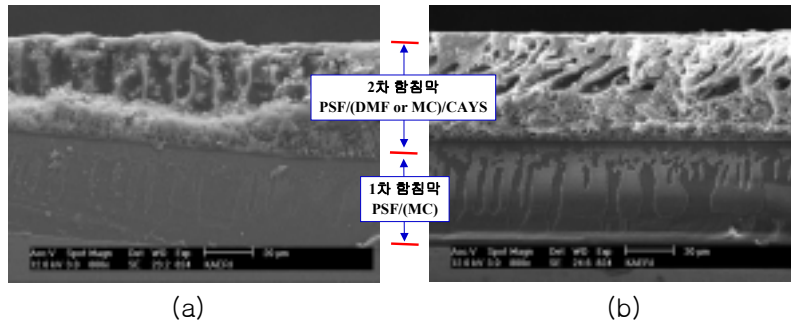


Fig. 1. Cross sections of CAYS-impregnated membranes: coagulated by immersion into methanol (a) and water (b) with DMF as the second casting solution's solvent.

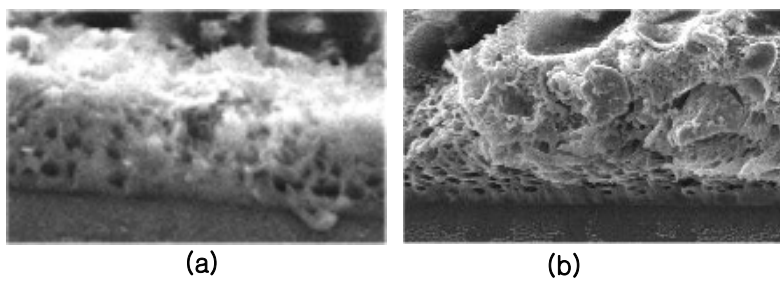


Fig. 2. Magnified pictures of interfaces between two layers of CAYS-impregnated membranes: coagulated by immersion into methanol (a) and water (b) with DMF as the second casting solution's solvent.

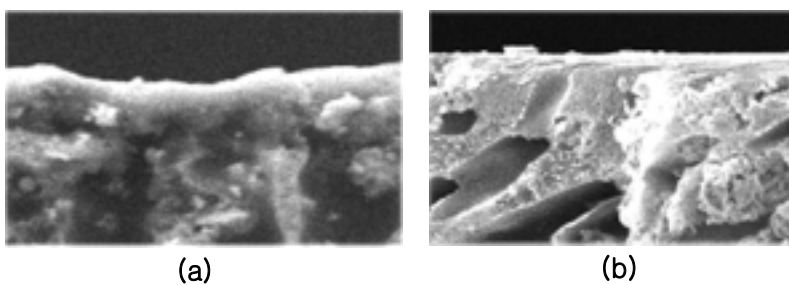


Fig. 3. Magnified pictures of skin regions of CAYS-impregnated membranes: coagulated by immersion into methanol (a) and water (b) with DMF as the second casting solution's solvent.