Journal of Radiation Industry 15(1) : 9~17(2021)

전선 케이블의 전자선 가교 기술

정승태[1,3] · 김유리[1] · 김진규[1] · 박종석[2] · 최재학[3] · 노영창[1,*]

[1]이비테크㈜, [2]한국원자력연구원, [3]충남대학교

Crosslinking Technology of Electrical Wire and Cables by Electron Beam

Seung-tae Jung[1,3], Yu-ri Kim[1], Jin-Kyu Kim[1], Jong-Seok Park[2], Jae-Hack Choi[3] and Young-Chang Nho[1,*]

[1]*EB Tech Co., Ltd. 170-9, Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34028, Republic of Korea*
[2]*Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 56212, Republic of Korea*
[3]*Chung Nam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*

Abstract - Radiation processing is to treat materials and products with radiation or ionizing energy to change their physical and chemical characteristics for the purpose of enhancing their usefulness and value. Accelerated electrons, X-rays emitted by energetic electrons, and gamma rays emitted by radioactive nuclides are possible as energy sources. Irradiation processes provide significant advantages in comparison to typical thermal and chemical processes in terms of higher throughput rates, reduced energy consumption, more precise control over the process and the production of products with superior qualities. The crosslinking of the insulation jacketing on wire and cable by electron beam (EB) is one of the most useful industrial applications of EB processing. The crosslinking prevents insulated polymers from dripping off an over-heated wire when exposed to the high heat of an automotive engine, a short circuitor or even a fire. This paper outlines the basic principles of radiation crosslinking, and factors that affect radiation crosslinking, for example; polymer structure, temperature, plasticizer, functional monomers, fillers and antioxidants. The quality of modified polymer depends not only on the dose level but also on the dose distribution, which becomes a problem when circular objects like wire and cable are treated. The radiation treatment system to provide homogeneous dose distribution of suitable level for all sizes and dimensions of wires and cables was covered in this article.

Key words : Radiation, Crosslinking, Electron beam, Cable

서 론

전선 케이블은 도체(conducting wire)와 고분자 피복재로 구성되어 있고, 이 피복재의 내열성, 내약품성, 내마모성 등을 향상시키기 위해 가교시킨다. 전선 케이블의 피복재를 가교시키는 방법에는 과산화물 가교법, 실란 가교법 및 전자선 가교법이 있다. 전자선 가교법은 타 가교법에 비해 소용 공간이 작으며, 절연체의 선택 폭이 넓고 생산속도가 빠른 장점이 있다. 전자선 가교법에 의한 가교는 가속기에서 발생되는 고에너지 전자빔을 전선 케이블의 고분자 절연체에 조사하여 가교시키는 방법이다. 고분자 절연체로 사용되는 고분자의 종류나 분자량, 밀도뿐만 아니라 고분자에 첨가하는 가소제, 산화방지제

* Corresponding author: Young-Chang Nho, Tel. +82-42-930-7503, Fax. +82-42-930-7500, E-mail. ycnho@eb-tech.com

및 충전재에 따라 가교되는 정도가 달라진다. 본 기사에서는 전선 케이블의 가교에 적합한 방사선 선원, 고분자의 방사선 가교 메카니즘뿐만 아니라 고분자의 분자구조가 가교율에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 고분자 배합 시 첨가되는 가소제, 충전재, 산화방지제, 다관능성 단량체 등이 가교율에 미치는 영향에 대해서도 기술하였다.

지구온난화에 따른 기후 변화, 공해 문제 때문에 자동차에 대한 기본 개념이 단순한 교통수단에서 친환경, 고효율, 안전, 지능형 자동차로 변하고 있다. 환경규제 강화로 인해 연비 향상 및 탄소배출량 감소를 위해 화석연료만을 사용하던 내연기관(ICE) 자동차에서 점차 전기차(EV)로 바뀌어 가고 있다. 최근 각광을 받고 있는 친환경 전기자동차에서 요구되는 전선 케이블에 대한 요구 성능, 물성 등에 대해 알아보았다.

전선 케이블은 내부에 밀도가 높은 도체와 외부에는 밀도가 서로 다른 절연체 및 시스(sheath)로 구성되어 있어서, 기하학적으로 단순하지 않다. 도체를 에워싼 절연체를 균일하게 조사하는 것이 전선 케이블의 품질과 직접적으로 연관되어 있기 때문에 이들 전선 케이블을 균일하게 조사하기 위한 시스템(handling system)에 대해서도 다루었다.

방사선 선원

방사선을 고분자에 조사하여 고분자의 물성을 향상시킨다. 이때 사용되는 방사선은 감마선, 전자선 및 X-선 등이 있으며, 이들은 각기 다른 특징을 갖고 있지만 고분자 물질의 개질에는 주로 전자선이 이용된다. 물질에 전달된 에너지가 원자의 궤도전자보다 크면, 원자는 이온화되며, 에너지가 이온화하기에 충분하지 않으면 전자는 더 높은 에너지준위로 올라가서, 결국 여기(excitation)된다. 대부분 분자의 이온화 포텐셜은 15 eV 이하인 반면에 산업용 전자가속기 에너지는 100 keV~10 MeV으로 매우 높기 때문에 이온화가 주요 프로세스이다. 이온화에 의해 생성된 전자를 2차 전자라고 부르는데, 2차 전자는 또 다른 분자와 충돌하여 연속적으로 이온화와 여기를 반복하고, 에너지가 분자의 이온에너지보다 작아질 때까지 감소하여 소멸한다.

산업용으로 사용되는 전자가속기는 전자총(electron gun), 가속관, 전원공급장치(power source system), 제어장치, 진공시스템, 빔인출창(beam extraction window) 및 스케너로 구성된다. 전자선은 전자파 방사선에 비해 비교적 투과력이 약하지만 대출력의 가속기가 개발되어 높은 선량률로 조사할 수 있다. 가속기는 가속전압과 전류를 변화시킴으로써 투과력과 선량률을 조절할 수 있고, 사용하지 않을 때는 전력을 차단함으로 방사선 위험성도 없으므로 안전관리 차원에서 유리하다.

전자가속기에서 방출되는 전자선 자체는 투과력이 크지 않으므로 차폐가 크게 문제가 되지는 않지만, 2차적으로 제동복사에 의해 생성되는 X-선 때문에 차폐에 상당한 주의가 필요하다. 차폐체의 두께는 전자선의 에너지가 클수록 차폐 두께도 커져야 한다. 산업적으로 이용되는 가속전압은 0.15~10 MeV, 출력은 5~300 kW 정도가 일반적이다. 사용되는 전압 범위에 따라 저에너지, 중에너지 및 고에너지 전자가속기로 분류되며, 저에너지 가속기는 0.15~0.3 MeV 에너지를 가지며 투과력이 낮아서 잉크나 페인트 경화 등의 표면처리에 활용된다. 중에너지 가속기는 0.3~5 MeV 정도의 가속전압을 가지며 주로 전선 케이블 가교, 열수축성 고분자, 발포 올레핀 제조에 활용된다. 중에너지의 경우 직류 고전압을 얻는 방식에 따라 Insulated-Core Transformer (ICT), Cockcraft-Walton, Dynamitron 등으로 분류된다.

고에너지 가속기는 5~10 MeV 정도의 가속전압을 갖는 것으로 주로 선형가속기(linear accelerator)이며, 최근에는 IBA 사에서 로드트론 타입의 가속기를 생산, 보급하고 있다.

고분자의 방사선 가교

1. 가교의 방사선 화학

가교는 선형 고분자가 3차원 망상 구조로 변환되는 화학 공정이다. Scheme 1은 고분자(P)의 방사선 화학 반응 메카니즘을 표시한 것이다. 가교는 고분자 라디칼의 결합으로 형성된다. 일반적으로 방사선을 고분자에 조사하면 가교와 주쇄 절단(main chain scission)이 동시에 일어난다. 가교점(crosslink points)의 수가 주쇄 절단 수보다 2배 이상 크면 가교 구조가

Primary reactions

Molecular excitation

$P \rightsquigarrow P^*$

Molecular ionization

$P \rightsquigarrow P^+ + e^-$

Secondary reactions

Molecular excitation by ion-electron recombination

$P^+ + e^- = P^*$

Free radical formation by molecular dissociation

$P^* \rightarrow \cdot R_1 + \cdot R_2$ (main-chain scission = degradation)

$P^* \rightarrow \cdot R_3 + \cdot H$(side-chain scission)

Radical recombination

$\cdot R_3 + \cdot R_3 \rightarrow R\text{-}R$

$\cdot R_1$ (or R_2) + $\cdot R_3 \rightarrow R\text{-}R$ (end-linking)

Auto oxidation of polymer

$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$

$R_1OO\cdot + R_2H \rightarrow R_1OOH + R_2\cdot$

$ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$ $ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$

$RO\cdot + R_3H \rightarrow ROH + R_3\cdot$

$2RO\cdot \rightarrow RCHO + R\cdot$, $RCOR + R\cdot$

$R_1\cdot + R_2O\cdot \rightarrow R_1OR_2$

Scheme 1. Reaction mechanism of radiation chemistry of polymer (P).

형성된다(Makuuchi and Chen 2012).

2. 고분자의 분자구조 영향

열가소성 고분자는 반결정성 고분자와 무정형 고분자로 구분된다. 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등은 반결정성 고분자에 속하고, 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리스틸렌 등은 무정형 고분자로 분류되는데, 이들 무정형 고분자는 실온에서 가교되지 않는다. 반결정성 고분자는 결정 영역과 무정형 영역으로 구성되어 있으며, 결정 영역의 분자는 규칙적으로 배열되어 있고, 분자 세그먼트(segment)의 유동성이 낮다. 무정형 영역의 분자는 밀도가 낮고, 분자 배열은 무질서하며, 유동성이 큰 특징이 있다. 결정이 무정형을 통해 서로 연결되어 있는 분자를 타이 분자(tie molecules)라고 말하는데, 이러한 타이 분자는 반결정성 고분자의 기계적 물성에 기여한다.

폴리에틸렌 결정에서 C-C 결합 사이의 길이는 0.154 nm인 반면에, 결정 phase 내에 가장 가까운 분자쇄(molecular chain) 간의 탄소원자 간 최단 거리는 0.41 nm이다. 결정 영역에서 탄소원자 간의 거리는 너무 멀리 떨어져 있고, 그들의 위치가 확고하게 고정되어 있어서 가장 가까이에 있는 두 라디칼 간에도 결합할 가능성이 없어서, 가교는 무정형 부분에서 일어난다고 해석되고 있다.

고분자가 방사선 조사에 의해 가교될 것인가 또는 분해될 것인가는 고분자 화학구조에 달려있다. 폴리에틸렌은 방사선에 의해 쉽게 가교되는 데 반하여 폴리에틸렌의 $(CH_2\text{-}CH_2)n$ 구조에서 수소가 다른 원자나 관능기로 대치되면 가교형이 분해형으로 바뀐다. 예를 들어 수소 대신에 염소로 치환된 PVC나 OH기로 치환된 PVA (polyvinyl alcohol)는 유동성이 감소하여 분해형으로 바뀌고, 폴리이소부틸렌은 이온화 상태에서 주쇄(main chain)의 결합에너지 감소로 분해형으로 전환된다.

주쇄 탄소원자의 회전 정도에 따라 고분자의 유연성이 달라진다. 유연한 고분자는 딱딱한 고분자보다 가교되기 쉽다. 고분자의 유리전이온도(T_g)가 고분자의 유연성의 척도로 활용된다. T_g 이하의 온도에서 무정형 영역의 분자운동은 단지 분자진동에 국한되고, 분자쇄가 회전한다거나 공간에서 이동할 수 없다. 고분자가 T_g 이상으로 가열되면 무정형 영역은 고무상으로 변하여, 엉켜있는 분자쇄의 세그먼트(20~50개 원자)가 움직일 수 있다.

결정성은 선형 체인(linear chain)의 구조, 극성기, 펜던트 그룹(pendant group) 및 중합도에 의존하며, 냉각속도나 orientation 등도 결정화도에 영향을 준다. 몰드 성형 후 열처리(annealing)하면 무정형의 비율이 변화할 수 있다. 몰드 성형 후 급속 냉각시키면 무정형 부분이 증가하고, 열처리나 slow crystallization에 의해 무정형 부분이 감소한다. 급속 냉각시킨 소재는 무정형 부분이 증가함에 따라 방사선 조사 후 겔화율도 증가하게 된다(Nielsen 1962).

방사선 가교 효율은 고분자의 선정뿐만 아니라 고분자를 조사하는 과정에서 산화를 어떻게 줄이느냐에 달려있다. 방사선으로 생성된 라디칼이 항상 가교로 연결되지 않고, 일부 라디칼은 산화하거나 결합할 상대 라디칼이 없어서 소멸한다. 따라서 방사선 가교율을 높이기 위해서는 산화를 억제하고 무정형 영역에 있는 고분자 라디칼의 숫자를 높이면서 고분자 라디칼의 결합 가능성을 높여야 한다. 반결정성 고분자를 방사선 조사하고 난 후 가열 또는 어닐링(annealing)을 하면 결정성 영역에 형성된 포획 라디칼(trapped radicals)이 무정형 부분으로 이동, 촉진되어 결과적으로 가교율은 증가한다.

가교시킬 때 온도를 높이면 가교율이 상승되는데, LDPE (T_g: −120°C, T_m: 130°C)의 경우 실제 조사온도가 상승하면 겔이 생성되기 시작하는 선량(gel dose)이 비례적으로 급속히 낮아진다. PVC (T_g: 85°C)와 PVA (T_g: 87°C)는 상온에서 유동성이 낮아 방사선으로 가교시키기 어렵지만, 이들의 T_g보다 높은 온도로 높인 상태에서 방사선을 조사하면 가교된다. 이는 분자의 유동성과 깊은 관계가 있다는 것을 알 수 있다(Figs. 1, 2).

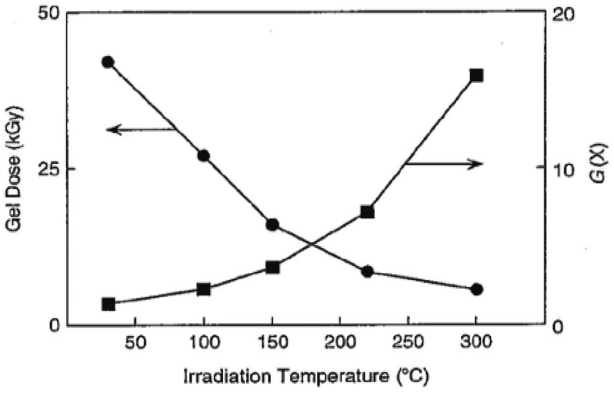

Fig. 1. Effect of irradiation temperature on gel dose and G (X) of LDPE.

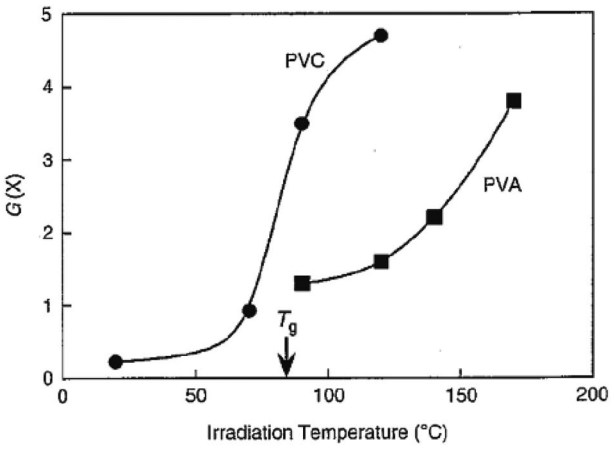

Fig. 2. Effect of irradiation temperature on G (X) of PVC and PVA.

3. 첨가제가 가교에 미치는 영향

3.1. 가소제 효과

가소제는 플라스틱의 유연성과 가공성을 높이기 위해 첨가하는 저분자 화합물로서 고분자쇄의 분자간력(intermolecular force)과 T_g를 낮추는 역할을 한다. 가소제를 PVC에 첨가하면 취성(brittleness)을 감소시켜 방사선 가교율을 높인다. PVC의 T_g가 높은 이유는 C-Cl 분자간력(dipole) 때문인데, 가소제는 PVC 분자와 같이 극성기와 비극성기를 갖고 있어서 가소제와 PVC는 서로 전기적인 인력이 작용하여 가소제가 PVC 분자의 분자간력을 끊어주어 PVC의 유동성을 향상시키며, 또한 T_g를 낮추는 역할을 한다. 가소제의 함량이 증가함에 따라 T_g도 함께 감소하는데, 디옥틸프탈레이트(DOP)를 20% 첨가하면 PVC의 T_g를 상온 이하로 낮출 수 있다. 그러나 DOP나 디부틸푸탈레이트를 40~66 phr 첨가하면 가소제에 함유된 벤젠고리의 방사선 안정성 효과 때문에 가교율을 낮춘다. 지방산에스테르나 폴리에스테르계 가소제와 같이 벤젠고리가 없는 가소제가 방사선 가교에 유리하다(Kogima *et al*. 1981; Zahran and Ezz Eldin 1986).

유연한 고분자를 첨가하여 방사선 가교율을 높일 수 있는데, 예를 들면 유연성이 높은 EVA를 LDPE에 첨가하면 방사선 가교율이 높아진다. 폴리프로필렌의 경우도, 폴리프로필렌 단독으로는 100 kGy까지 조사하여도 가교되지 않는데, poly(propylene-co-vinylsilane)를 첨가하면 10 kGy에서도 가교된다. 이러한 가소화 고분자는 저분자량 가소제와 달리 자체가 방사선에 의해서 가교된다는 점에서 차이가 있다(Asanuma and Matsuyama 1991; Siqin and Chen 1996).

EPDM, trans-1,4-polybutadiene, polymethylvinylsiloxane (PMVS)과 같은 엘라스토머는 유연하면서 자체 C=C 이중결합을 가지고 있어 가교율을 높이는 기능을 한다. EPDM이나 BR (butadiene rubber)를 LDPE나 UHMWPE에 첨가하면 가교율을 향상시킨다(Spendel 1979; Engelen *et al*. 1994).

3.2. 다관능성 단량체 첨가 효과

가교율을 높이는 방법 중 2개 이상의 2중결합을 가진 다관능성 단량체를 첨가하는 방법이 산업적으로 가장 보편화되어 있다. 다관능성 단량체를 가교 촉진제(crosslinking promotor), 가교 증감제(crosslinking sensitizer) 또는 프로라드(prorad)라고도 불린다. 폴리프로필렌, PVC, 엔지니어링 플라스틱을 가교하는데, 이들을 필수적으로 첨가하여 가교시킨다. 다관능성 단량체로는 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 트리아크릴레이트, 트리메타크릴레이트, 트리아릴시아누레이트 등이 이용되는데, 2관능성보다는 3관능기를 가진 단량체가 가교율을 더 높일 수 있으며, 특히 트리아릴시아누레이트 같은 3관능성 단량체는 아크릴 또는 메타크릴 단량체보다 내열성이 높아서, 용융혼합과정에서 내열성이 요구되는 경우, 많이 이용된다.

방사선 조사로 형성된 고분자 라디칼 일부는 가교 반응에 참여하고, 일부 라디칼은 가교 반응에 참여하지 않고 소멸한다. 고분자 라디칼이 얼마나 가교에 참여하는지는 고분자 라디칼의 유동성(mobility)이나 라디칼이 형성된 위치에 달려있다. 저분자량 다관능성 단량체를 첨가하면 유동성이 없는 유리질 상태(glassy state)의 PVC나 폴리아마이드 고분자를 가교시킬 수 있는데, 그 이유는 다관능성 단량체가 유리질 상태의 고분자 라디칼에까지도 쉽게 분산하여 그라프트 중합(graft polymerization)을 일으키고, 최종적으로 단관능성 단량체의 이중결합이 가교 반응 역할을 하기 때문이다.

3.3. 충전재가 가교율에 미치는 영향

카본블랙, 산화마그네슘 및 실리카 등과 같은 충전재는 엘라스토머의 가황(vulcanization)을 촉진시키는 것으로 알려져 왔는데, 이들 충전재는 방사선 가교 시에도 가교율을 높인다. 이들 충전재를 소량 폴리에틸렌에 첨가하면, 핵제로 작용하여 결정화도를 높이지만 첨가량이 증가하면 결정화를 방해하여 무정형이 증가하게 되며, 이것이 가교도를 높이는 작용을 하는 것으로 알려져 있다(Mateev and Nikolova 1990).

또 다른 충전재의 가교율 향상 메카니즘으로 충전재와 무정형 고분자 간에 직접적인 가교를 들 수 있다. 예를 들면, 카본블랙을 고분자에 첨가하고 방사선 조사하면 가교밀도가 증가하는데, 그 이유는 카본블랙의 미세결함 내에 고분자 체인이 엉켜 물리적인 가교가 생성되고, 또한 카본블랙과 고분자 간에 직접적인 화학결합도 형성되는 것으로 알려져 있다. 고무와 카본블랙 간에 화학결합의 형성을 bound rubber value를 측정하여 확인하는 시험이 시행되었다(Baccaro *et al*. 2003).

산화아연을 폴리에틸렌에 첨가하고 방사선을 조사하면 산화아연과 고분자 간에 직접적인 화학결합은 형성되지 않아도 가교율이 증가하는데, 그 이유는 방사선 조사에 의해 산화아연이 여기되고, 여기된 에너지가 고분자에 전달되어 가교율을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 산화아연이 포함된 폴리에틸렌을 방사선 조사하면 산화아연이 포함되어 있지 않은 것보다 자유라디칼의 양이 큰 것으로 밝혀졌다(Ghassemi *et al*. 1987).

3.4. 산화방지제 영향

산소는 방사선 가교를 방해한다. 생성된 고분자 라디칼은 산소와 결합하여 퍼옥시라디칼(ROO·)이 생성되고, 이들 반응성이 큰 라디칼은 주변 분자의 수소를 떼어내고, 탈리된 수소와 결합하여 hydroperoxide (-OOH)가 되어 안정화한다. 이들 hydroperoxide은 장시간에 걸쳐 고분자의 분자량을 감소시키는 역할을 한다. 그 이외에 수소원자의 추출은 1차 알킬라디칼을 생성시키고, 이것이 다시 산화반응을 일으킨다. 이와 같이 라디칼은 더욱 많이 생성되고 분해는 촉진된다. 이러한 현상을 자동산화(auto-oxidation)라고 말한다.

Table 1. Effect of Antioxidant on Radiation Crosslinking of LDPE

Antioxidant ($0.005\ mol \cdot 100\ g^{-1}$)		D_p/D_o	AA
Peroxide decomposer type			
Benzimidazolates	2-Mercaptobenzimidazole	1.00	Excellent
	Zinc-2-mercaptobenzimidazole	1.00	Good
Sulfur compounds	Dilauryl thiodipropionate	2.94	Excellent
	Nickel dibutyldithocarbamate	3.45	Excellent
	4,4′-Thio bis(6-tert-butyl-3-methylphenol)	3.7	Excellent
Radical scavenger type			
Aromatic amines	N,N′-Di-2-naphthyl-p-phenylenediamine	1.10	Excellent
	N-phenyl-2-naphthylamine	2.04	Excellent
	Aldol-α-naphthylamine	2.56	Excellent
Phenols	2,5-Di-tert-butyl hydroquinone	2.00	Bad
	Polymerized trimethyl dihydroquinoline	2.17	Excellent
	Styrenated phenol	2.50	Bad
	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2.63	Bad
	2,2′-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylpenol)	5.00	Good

산화방지제는 고분자 라디칼을 스카빈징(scavenging)하는 역할을 하기 때문에 일반적으로 가교 반응을 감소시킨다. 그러나 몇 가지 산화방지제는 방사선 가교를 방해하지 않는다. Table 1은 LDPE에 여러 종류의 산화방지제를 첨가하고 방사선 가교시킬 경우, 산화방지제가 가교율에 어떠한 영향을 미치는지 검토한 데이터이다. 이 실험에서 용매에 대한 팽윤도를 가교율의 척도로 활용하였다. 산화방지제를 첨가하지 않은 경우, 일정 팽윤도를 얻기 위한 선량을 구하고, 산화방지제를 첨가하여 같은 팽윤도에 도달할 때의 선량비를 구하여 산화방지제가 가교율에 미치는 영향을 검토하였다. D_p는 산화방지제를 첨가하여 산화방지제가 첨가되는 않은 시료와 같은 팽윤도에 도달할 때의 선량을 나타낸 것이고, D_o는 산화방지제가 첨가되지 않은 경우의 선량을 나타낸 것이다. 과산화물 분해형 산화방지제로 2-mercaptobenzimidazole과 N,N′-di-2-naphthyl-p-phenylenediamine는 산화방지효과가 $D_p/D_o = 1$로서 가교율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

전자가속기에 의한 가교 전선 케이블 제조

1. 전선 케이블 전자선 가교 프로세스

전자선으로 전선 케이블을 가교시키기 위해서는 우선 도체(conducting wire)를 압출기에서 고분자 물질로 코팅한다. 그리고 전자빔을 코팅 고분자에 조사하여 가교시킨다. 전자선 조사에 의해 고분자 간에 화학결합이 형성되어 3차원 망상구조가 형성된다. 고분자에 전자선이 조사되면 고분자로부터 수소가 탈리되어 고분자쇄에 활성점이 형성되고, 인접한 활성점과 결합되는데, 이러한 반응은 가교제를 사용하지 않고도 일어난다.

절연체를 가교함으로써 내열성, 강인성, 내마모성, 환경크랙저항성(environmental stress crack resistance) 등을 향상시킬 수 있다. 전자선 가교 전선 케이블은 사용 중 주변 온도가 올라가거나 쇼트 때문에 도체가 가열된 상태에서도 절연체가 녹아내리지 않는다. 또한 가교 구조가 형성되면 납땜 중에서도 전선을 보호하고, 자동차의 배기 파이프나 엔진 주변부의 높은 온도에서도 안정적으로 사용이 가능하다. 그리고 전기 장치에 화재가 발생했다고 하더라고 불꽃이 확산될 가능성이 매우 낮아지게 된다.

전기자동차의 모터 출력 증가, 효율 개선을 위해 고전압 및 고전류가 필요하기 때문에 기존 내연기관에서 요구되는 것보다 전선, 케이블에 대한 내열성, 내마모성, 내염성 등의 안전성이 더욱 요구된다. 특히 다양한 전기 장치에서 발생하는 과열, 전기 스파크, 부품 간 마찰에 의한 케이블의 파손 등은 제동장치에 치명적 손상을 가져오며, 전선의 과열, 스파크 등에 의한 화재는 인명피해로 직결되기 때문에 전선, 케이블의 안정성은 매우 중요하다.

2. 전선 케이블의 절연체

폴리에틸렌은 모든 수소 원자가 탄소원자에 단단히 결합된 비극성 분자이며, 매우 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있다. 화학적 불활성 구조뿐만 아니라 강인하면서 유연하기 때문에 전선 케이블의 절연체로 다량 사용되고 있다. 또한 가격이 저렴하고 전자선으로 처리하는 데 상당히 유리하며, 화재 발생 시 독성 물질이 가장 적게 발생하는 특징이 있다.

일반적으로 충전재를 다량 사용하면 고분자의 물리적 특성, 특히 인장 강도 및 연신율이 감소한다. 폴리에틸렌 단독으로 사용하는 것보다 폴리에틸렌에 EVA를 혼합하여 컴파운딩하면 물리적 특성을 크게 손상시키지 않고 충전재를 더 많이 첨가할 수 있고, 가교도 용이하기 때문에 전선 케이블 배합으로 다수 이용된다. 가교 가능한 수지베이스를 사용하여 난연제, 무기물 충전재 또는 카본블랙을 높은 농도로 사용하면서 고분자 본래의 물리적인 성질을 유지시킬 수 있다. 특히 다량의 무기물을 충전하여 난연성을 부여하는 데 이들 배합의 효용성이 크다. 폴리에틸렌보다 유연성이 더욱더 요구되는 경우에는 폴리에틸렌에 ethylene-propylene copolymer (EPM), ethylene-propylene diene (EPDM)을 혼합하여 사용한다.

EPM이나 EPDM을 폴리에틸렌에 혼합하여 사용하면 EVA나 ethylene acrylate를 PE에 혼합한 것보다 유전 특성이 우수하고 수분을 적게 흡수하는 특징이 있다. 범용 케이블 절연체 자켓 배합조성을 Table 2에 표시하였다. Hydral 710은 $Al(OH)_3$로서 난연 기능을 하며, 산화아연(ZnO)은 곰팡이나 UV로부터 고분자를 보호 기능을 한다. 광유는 도체 주위로 고분자의 흐름성 향상, A-172 실란은 고분자와 Hydral 710 간에 접착력을 향상시키고, 트리메틸롤 프로판 트리아크릴레이트(trimethylol propane triacrylate, TMPTA)와 트리아릴 시아누레이트(tri-ally cyanurate, TAC)는 다관능성 단량체로 전선/케이블 절연체 자켓의 고분자를 가교 촉진하는 역할을 한다.

PVC 전선/케이블은 화재 발생 시 독성 염소 가스가 발생하기 때문에 CPE/EPM 또는 PE/EPDM, PE/EVA에 내염성 기능을 부여하여 대체하고 있다.

Ethylene tetrafluoroethylene (ETFE-Tefzel^{TM})를 절연체로 만든 전선/케이블을 제조하고 전자선 가교하여 항공기에 활용하고 있는데, 이 절연재는 다른 전선에 사용되는 절연재보다 얇고 가벼운 특징이 있으며, 사용 가능온도 범위는 −65~200°C로 극한 환경에서도 사용이 가능한 특징이 있다.

전자가속기의 또 다른 용도로 자동차의 anti-lock brake (ABS) 케이블 가교인데, 이 가교 케이블은 유연성을 가지며, 자동차 운전 중에 도로에서 발생하는 모래나 자갈에 대해서 내마모성을 가지면서 염화칼슘, 소금, 오일 및 가솔린에 대한 내화학약품성을 가지는 특징이 있다.

Table 2. Formulation for insulator of electric wire and cables

Component	Part by weight
PE-EPDM	100
Hydral 710	250
Zinc Oxide	5
Process Aid	10
Silane A-172	2
Antioxidant	1
TMPTA or TAC	5

3. 전기자동차 전선 케이블

자동차에 대한 기본 개념이 단순한 교통수단에서 친환경, 고효율, 안전, 지능형 자동차로 변하고 있으며, 특히 공해, 지구 온난화에 따른 환경규제 강화로 인해 연비 향상 및 탄소배출량 감소를 위한 지속적인 친환경차 개발에 집중하고 있다. 현재 자동차 산업의 패러다임은 화석연료만을 사용하던 내연기관(ICE) 자동차에서 점차 전기차(EV)로 바뀌어 가고 있고, 전기차는 기술의 발전과 인프라의 보급에 따라 하이브리드 전기차(HEV) → 플러그인 하이브리드 전기차(PHEV) → 순수 전기차(BEV, Battery Electric Vehicle)로 점차 발전하고 있다. 이에 각국 정부들도 이미 전기차(EV) 보급 목표를 수립하고 보조금 지급, 충전인프라 구축 등 다양한 정책을 적극적으로 펼치고 있다.

이렇듯 전기자동차 시장이 커져감에 따라 전기자동차에 들어가는 부품의 시장도 커질 것으로 예상되고 있다. 전기자동차는 공통적으로 모터로 구동되고, 전기를 저장하는 배터리, 배터리 조절 BMS, 모터 구동용 AC를 생성하는 인버터, 차량 전장용 저압 DC로 전환하는 컨버터, 전체 차량의 시스템을 제어하는 차량제어기 등이 필수적인 부품이다. 따라서 하이브리드 또는 전기자동차 등 친환경차의 종류와 상관없이 필요한 공통핵심부품인 배터리, BMS, 전기모터, 인버터/컨버터, 대형 모터를 구동하기 위해 필요한 고압의 전기를 수용하는 특수한 케이블과 커넥터 등은 시장 창출속도나 기업의 친환경차 개발 방향과 상관없이 기술 확보 경쟁이 중요시되고 있다.

자동차용 전선은 전선의 단락 또는 접속구에 접촉 불량이 발생하면 어느 한 기능이 작동 불능 상태가 되거나 운행 중 심각한 문제를 야기할 수 있기 때문에 일반 전선과 달리 내열성, 난연성이나 내마모성이 우수한 전선을 사용하도록 규정하고 있다. 자동차용 고전압 케이블은 하이브리드 및 전기자동차의 고전압동력, 인버터, 컨버터, 배터리, 모터 등의 연결에 사용되며, 500~1000 V에 대응하도록 설계되었으며, 타입은 크게 비차폐/차폐 타입이 있고 사용 부위에 따라 허용 온도 및 차폐 타입을 구분한다(Tanaka *et al*. 2017).

전기자동차에서 사용되는 배터리의 저전압 전력은 인버터에 의해 500 V 이상으로 증폭되며 구동 모터로 출력되는데, 사용되는 케이블은 충분한 전류 용량과 높은 전압이 요구된다(Fig. 3). 자동차 제조 공장에서 케이블은 하네스에 조립되어 자동차에 설치되는데, 조립공정은 각 케이블을 커넥터에 연결하고 케이블을 적절히 배치하게 된다. HEV/EV의 성능 향상을 위해서는 고전압 및 고전류 구동 시스템이 필요하기 때문에 사용되는 전원 케이블의 크기가 커질 수밖에 없다. 그러나 자동차의 외부 공간을 늘리지 않고 엔진 룸을 축소하여 차량의 내부 공간 확장의 필요성 때문에 케이블의 크기 증가에도 불구하고 유연성을 가진 고전압 케이블의 개발 요구가 증가하고 있다.

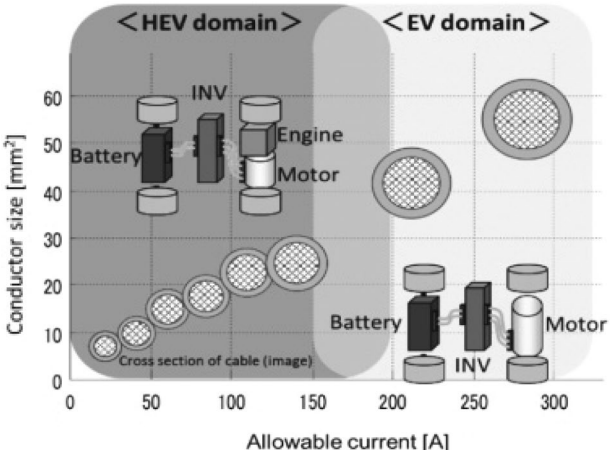

Fig. 3. Relation between size of cable conductor size and allowable current.

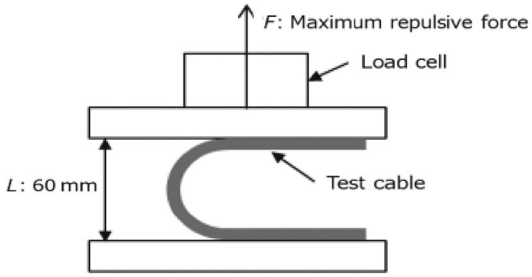

Fig. 4. Cable flexibility test method.

케이블의 유연성을 평가하는 방법으로 광섬유의 특성을 평가하기 위해 확립된 IEC60794-1-2, 17C 시험법이 이용된다. 이 방법은 테스트할 케이블을 180°로 구부려 두 개의 수직 평행 판 사이에 설치한 다음, 설정된 곡률반경까지 하중을 가하여 측정하는데, 굽힘 반발력은 케이블에 가해지는 최대 하중으로 결정된다(Fig. 4).

전선 케이블은 금속 도체와 고분자 절연체로 구성되어 있다. 굽힘 반발력을 감소시키려면 금속 도체와 고분자 절연체의 탄성률을 감소시켜야 한다. 금속 도체 코아는 작은 와이어를 여러 가닥 꼬아서 제작한다.

0.18 mm와 0.32 mm 직경의 와이어를 각각 꼬아서 만든 도체 코아를 고분자 피복재로 압출하여 제조한 케이블에 대해, 와이어 직경이 케이블 반발력에 미치는 영향의 차이를 평가한 것을 보면, 직경이 작은 와이어가 큰 와이어보다 케이블 유연성이 향상되어 케이블 반발력이 1/3 정도 줄어드는 것으로 나타났다. 그 이유는 동일한 곡률반경으로 구부릴 때 더 작은 직경의 와이어가 더 큰 직경의 와이어보다 더 적은 변형을 일으키기 때문이다. 도체 와이어 직경을 줄이면 케이블의 유연성이 향상되지만 케이블 생산비가 높아지는 게 문제다.

고분자 절연체의 탄성 모듈러스가 케이블의 반발력에 미치는 영향을 보면 절연체의 탄성률을 원래 값의 절반으로 줄이면 케이블의 반발력이 거의 절반으로 줄어든다고 알려져 있다.

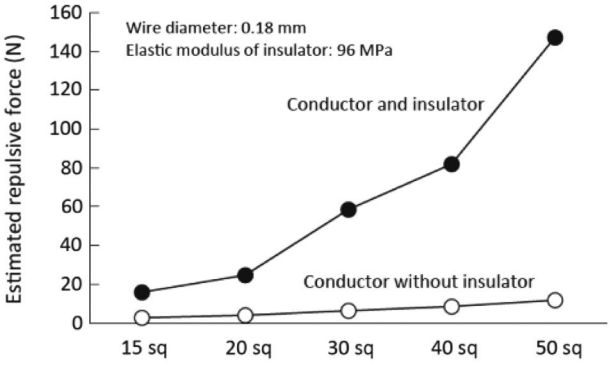

Fig. 5. Effects of conductor and insulator on repulsive force of cable.

Fig. 5는 와이어 직경 0.18 mm를 꼬아 다양한 크기의 도체 코아를 제작하고, 탄성 모듈러스가 96 MPa인 고분자 절연체를 피복하여 제조한 케이블에 대해 도체 코아 직경과 케이블 반발력과의 관계를 나타낸 것이다. 절연체을 배제하고, 단순히 도체 코어만의 반발력은 코아의 직경이 커지더라도 반발력에 미치는 영향이 크지 않고, 절연체의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

선택 가능한 케이블 피복재로 폴리올레핀 고분자, 실리콘 고무, 아크릴 고무, 불소 고무 및 EP 고무 등을 고려해 볼 수 있다. 실리콘 고무는 유연성은 높지만 자동차 케이블에 필수적인 기계적 특성(인장 및 인열 강도)과 내유성이 부족하며, 가격이 비싼 단점이 있다. 아크릴 고무는 유연성이 좋지만 고유 저항이 부족하며, 불소 고무는 내열성 및 내유성이 우수하지만 고가이며, 유연성이 높지 않다. 폴리올레핀 고분자는 다양한 종류의 제품이 생산되고 있어서 재료 선택 폭이 넓고 가격이 저렴한 특징이 있다. 이는 결정질 영역과 비정질 영역 사이의 비율을 제어함으로써 폴리올레핀 중합체의 유연성이 조절될 수 있음을 의미한다. 결정질 영역의 비정질 영역을 증가시키는 방법은 폴리올레핀 중합 시, 에틸렌에 대한 코모노머 비율을 증가시키면 폴리올레핀 사슬의 규칙적 배열이 어려워져 결정질 영역의 비율이 감소된다. 결정질 영역을 감소시키면 폴리올레핀 중합체의 유연성을 개선시키는 장점이 있지만, 중합체의 내마모성 및 내유성을 악화시키는 단점이 있다. 비정질 영역은 쉽게 변형되거나 손상되며, 오일이 비정질 영역으로 침투하여 폴리올레핀 중합체의 기계적 강도를 감소시키기 때문이다. 이러한 단점은 비정질 영역을 가교시켜 분자쇄를 3차원 망상구조로 바꿈으로써 해결할 수 있다.

전선 케이블 전자선 가교 장치

전자가속기의 선량률은 수 kGy·초$^{-1}$로 매우 높다. 직경이

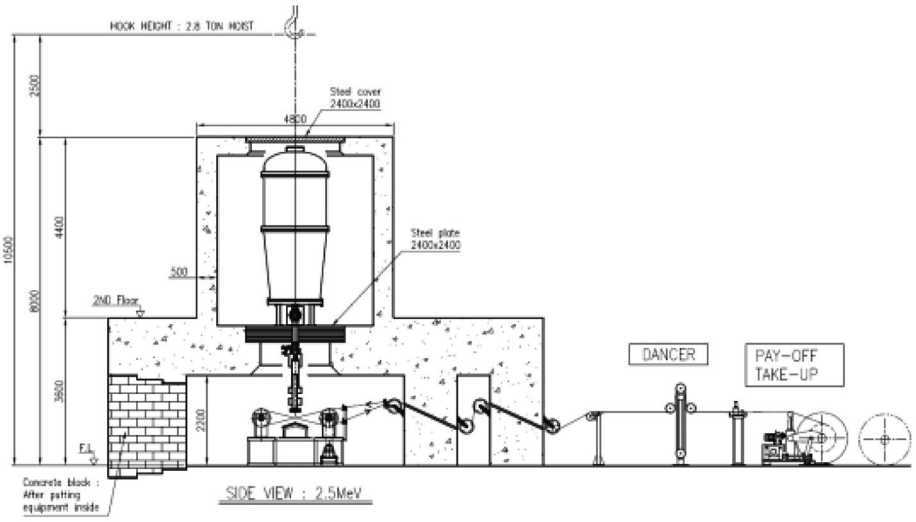

Fig. 6. Sectional view of electron beam facility for crosslinking electric wire and cables.

작은 전선을 가교하기 위해서는 광폭의 스캔 빔에 여러 번 통과시키는데, 그 이유는 빔의 폭이 좁게 되면 가속기의 window를 과열시키고, 또한 국부적으로 과도한 전자빔을 전선 케이블에 조사하게 되어 온도가 상승하는 결과를 가져오기 때문이다. 처리 면적을 넓혀줌으로써 생산성 또한 향상된다.

고분자 절연체를 전자선 조사하면 수소와 같은 저분자량 기체 부산물이 생성되며, 이것이 재킷을 통해 확산되지 않으면, 방출된 분자는 고분자와 도체 사이의 접착을 방해하여 전선 케이블의 기능성을 손상시킬 수 있다. 금속의 비열은 절연체인 고분자의 비열보다 훨씬 낮기 때문에 방사선 조사 결과로 생성된 열은 금속 도체에서 고분자 절연체로 전달되어 절연 손상을 가져올 수 있다. 일부 금속, 특히 구리는 산화 환원 반응에 매우 민감한 촉매이기 때문에 절연체와 접촉하여, 후속 라디칼 유도 공정을 촉진함으로써 산화 분해를 유발할 수 있기 때문에 전자빔의 파라미터를 제어하고 적절한 케이블 이송 시스템을 구축하여야 하며, 필요하다면 냉각 시스템을 갖출 필요가 있다.

전선 케이블을 전자선 조사하기 위해서는 전자가속기와 핸드링시스템(handling system)이 필요하다. Handling system은 take-up, pay-up, dancer, guide roller, capstan으로 구성되어 있다(Fig. 6). Pay-up 장치는 전선 케이블을 풀어주는 역할을 하고, 반대로 take-up 장치는 전선 케이블을 감아주는 기능을 한다.

Dancer는 전선 케이블을 풀고 감는 과정에서 전선 케이블에 가해지는 텐션을 조절하는 기능을 한다. 전선 케이블을 균일하게 전자선을 조사하기 위해 필요한 것이 capstan이다. Capstan은 전선 케이블의 형태나 크기, 도체의 직경, 유연성 등에 따라 장치의 형태가 달라진다.

Capstan은 race track형과 8자형(8-figure)으로 나뉠 수 있다(Fig. 7). Race track 구조에서 전선이 작거나 유연한 경우는 sheaves의 크기가 작아도 되지만, 굵은 케이블을 전자선 조사하려면 굴곡반경이 커지게 되므로 sheave 직경이 커야 한다. 직경이 커지게 되면 당연히 전선 케이블이 지나는 upper pass와 lower pass의 간격이 벌어지게 된다. 전자선이 전자가속기의 창(window)을 나오면서 산란하게 되므로 lower pass에서의 전선 케이블의 흡수선량이 upper pass에서보다 작아진다. 2개의 drum을 추가로 장착하여 lower pass의 위치를 upper pass에 근접시킬 수 있다(Fig. 8).

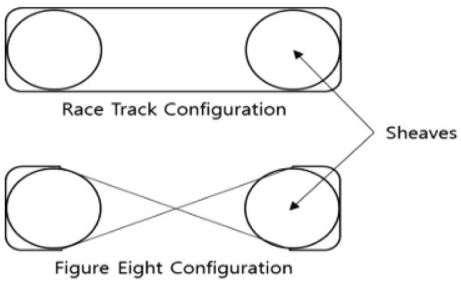

Fig. 7. Configuration of string-up using sheaves or drums.

8자형 구조는 글자 그대로 8자를 그리면서 전자빔이 조사될 수 있도록 디자인한 것이며, 전자빔 조사 위치에서 전선 케이블의 윗면과 아래면이 조사된다. 보편적으로 많이 활용되는 시스템이다.

Race track나 8자형 시스템을 이용하면 전선 케이블의 상부와 하부가 조사되기 때문에 측면의 선량이 상부, 하부의 선량과 다르다. 또한 직경이 큰 케이블을 조사할 때 에너지가 충분하지 못한 전자가속기를 이용하여 단순히 양면 조사하면 측면의 조사량이 부족한 경우가 있다. 이러한 경우는 언더빔 장치(underbeam system)를 통과하는 과정에서 케이블 자체를 회

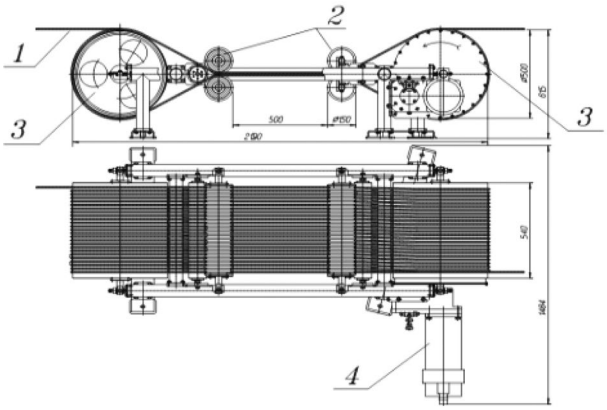

Fig. 8. Four drum fixture for wire and cable.

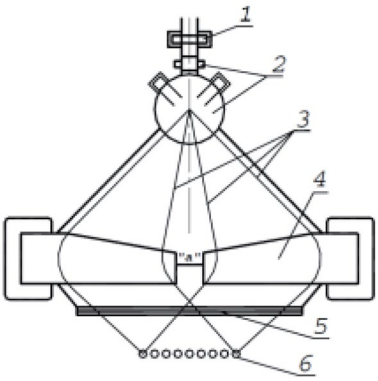

Fig. 9. Scanner of electron beam accelerator with magnet.

전시키면서 가교시킬 수 있으나, 이를 위해서는 외부 pay-up, take-up 장치를 이용하여 케이블을 회전시켜야 한다. 이 방식은 케이블 절연체 모든 부분을 균일한 선량 분포를 갖도록 할 수 있으나 케이블을 회전시키는 장치가 별도로 필요하고, 생산성이 낮아 거의 사용되지 않는다.

전자가속기의 스케너 주변에 Fig. 9와 같이 마그네트(4)를 장착하면 전자선의 방향을 조정할 수 있어서, 측면조사가 가능하다. 실제로 크기가 큰 케이블을 조사할 때는 이러한 장치를 사용한다. 이렇게 함으로써 전자빔 선량 균일도를 높인다.

사 사

본 연구의 일부는 과학기술정통부의 재원으로 방사선고부가신소재개발사업(NRF-2020M2D8A1045973)에 의해 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Asanuma T and Matsuyama T. 1991. Radiation crosslinking of polypropylene-vinylsilane copolymer. *Polymer Bull*. **26**:205-208.

Baccaro S, Cataldo F, Cecilia A, Padella F and Santini A. 2003. Interaction between reinforced carbon black and polymer matrix for industrial applications. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*. **208**:191-194.

Engelen YMT, Bastiaansent CWM and Lemstra PJ. 1994. Cross-linking of polyethylene fibers using trans-1,4-polybutadiene as a macromolecular prorad. *Polymer*. **35**:729-733.

Ghassemi Mahidasht GR, Gal O and Sojic M. 1987. Enhanced formation of free radicals in irradiated LDPE containg ZnO. *Radiat. Phys. Chem*. **29**:45-49.

Kogima K, Kumafuji H and Ueno K. 1981. Discoloration of plasticized PVC by irradiation. *Radiat. Phys. Chem*. **18**: 859-863.

Mateev M and Nikolova M. 1990. The effect of concentration of some inorganic additives on the radiation crosslinking of low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab*. **30**:205-211.

Makuuchi K and Chen S. 2012. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. page 28, John Wiley & Sons, Inc.

Nielsen LE. 1962. Mechanical properties of polymers. Reinhold, New York.

Siqin D and Chen W. 1996. Investigation of radiation-crosslinked foam of LDPE/EVA blends. *J. Appl. Polym. Sci*. **62**:75-80.

Spendel L. 1979. Radiation crosslinking of polymer blends. *Radiat. Phys. Chem*. **14**:683-697.

Tanaka S, Fujita T, Nishikawa S, Shinomiya A, Okawa H and Shimada S. 2017. Flexible High-Voltage Cable for HEV/EV. Technical Rev. April.

Zahran H and Ezz Eldin FM. 1986. Radiation effects on poly (vinyl chloride), 2, Effect of plasiticizers on the behavior of PVC. *Radiat. Phys. Chem*. **27**:175-183.

Received: 3 February 2021
Revised: 13 February 2021
Revision accepted: 5 March 2021