

XLPE의 가열 건조에 따른 DCP 분해잔사 특성

한기만 김동욱 오무원 권혁삼 김영성^{*}
금성전선(주) 연구소

Characteristics of DCP Decomposition Products in XLPE
According to Drying condition

K.M. Hahn D.W.Kim M.W.Oh H.S.Kweon Y.S.Kim
GoldStar Cable Co. Research Institute

Abstract

This paper studies on the behaviors of decomposition products from DCP according to various drying conditions of XLPE. The decomposition products formed during crosslinking reaction have an harmful influence on XLPE. Especially explosive gases like methane which is one of decomposition products may cause explosion accident. We used the Gas Chromatography and Gas sensor for decomposition gases analysis, FT-IR for investigating the behaviors of decomposition products remained in XLPE.

1. 서론

CV Cable은 포설, 보수상의 이점 때문에 초고압 계통까지 그 사용이 확대되고 있다. 그러나 XLPE Cable의 경우 가교제로 사용하는 DCP의 반응과정에서 생성되는 잔사가 Cable의 사용 및 성능에 문제가 될수 있어 이의 제거가 필요하다.

특히, DCP 가교반응에서 발생하는 폭발성 잔사가스(주로 CH₄가스)는 Cable 포설시 혹은 포설후 폭발사고의 요인이 될 수가 있으며, 기타 잔유물도 Cable의 성능에 영향을 줄 수가 있다.

본 연구는 XLPE 내의 DCP 가교반응시 발생하는 잔사가스를 가열건조 조건에 따라 Gas Chromatography 및 Gas Sensor를 이용하여 정성적, 정량적

으로 측정하였고, FT-IR을 통해 가열건조 전후의 절연체내 잔사의 변화를 조사한 것의 보고이다.

2. DCP 가교 반응 MECHANISM

본 연구의 XLPE Cable 절연체는 DCP를 사용한 화학 가교방법에 의하여 가교된 것으로 그 가교 Mechanism은 다음과 같다.

가교제로 DCP를 PE에 혼합시켜 가열 가압 하게 되면 DCP가 열에 의해 2개의 Cumyloxy Radical로 분해된다. 이 Cumyloxy Radical의 산소원자가 근처에 있는 PE의 수소원자와 결합하여 Cumylalcohol을 만들고, 이렇게 하여 수소를 잃은 PE는 Radical이 되어 불안정한 상태, 즉 반응이 일어나기 쉬운 상태가 된다. 또한 Cumyloxy Radical의 Methyl기가 떨어져서 Methyl Radical과 Acetophenone으로 된다. 이 Methyl Radical이 근처에 있는 PE의 수소원자와 결합하여 Methane을 만들고 역시 PE를 Radical화 하게 된다.

이렇게 해서 Radical화 된 PE의 Carbon Radical끼리 결합되어 가교가 이루어지는 것이 DCP에 의한 화학가교의 Mechanism이 된다.

따라서 다음은 이러한 DCP 가교반응시 생성되는 폭발성 가스인 CH₄의 발생량을 측정하였다.

3. 실험

3.1 잔사가스 발생의 측정

가교반응시 생성되는 폭발성 가스는 주로 CH₄로서 이의 측정은 G.C와 CH₄ Gas Sensor를 이용

하여 측정 하였다.

3.1.1 사용 시료

본 연구에 사용된 시료는 밀도 0.98(g/cm³)인 폴리에틸렌(NCPE 4201S)에 가교제 DCP (Dicumyl peroxide)를 사용하여 제조한 154kV CV Cable 절연체를 50cm 길이로 절단하여 내부 환기가 되는 건조관중에 60℃ 온도로 최장 22일간 건조하고, 각 건조 일수에 따라 시료를 채취하여 두께 약1cm의 도너스형으로 만들었다.

3.1.2 G.C 분석

상기시료에 대해 가스발생은 다음의 방법을 이용하였다. 시료를 무게 약800g 채취하여 내용적 2ℓ의 기밀용기에 넣어 밀봉 시킨다.

가스 발생을 위해 <그림 3-1>과 같이 구성하고 도달 진공도가 10분 이내에 0.1 torr가 되도록 진공을 잡은후 150℃에서 6시간을 가열한다.

가열후 상온까지 서냉시킨 다음 N₂ 가스로 용기 내부를 상압까지 채워서 가스를 채취 하였다.

가스분석은 SHIMATSU 社の GC-8A를 사용하였다.

3.1.3 Gas Sensor를 이용한 잔사가스 측정

시료 및 가스발생은 G.C 측정 에 이용된 방법과 동일하게 사용하였다.

<그림 3-1>과 같이 장치를 구성하고 가연성 Gas sensor가 부착된 OLDHAM社의 MX-21 Gas detector 를 사용하여 가열 시간별, 건조 시간별로 절연체 내의 가스발생량을 측정하였다. 가스 측정은 포집된 가스를 리모트 Sampling이 가능한 자동펌프를

사용하여 detector에 공급해 측정 하였다.

XLPE로 측정된 값을 다시 시료와 용기의 체적을 고려하여 cc/cc로 잔사가스량을 측정하였다.

3.2 FT-IR 분석

상기 가스 측정법을 이용하여 측정된 결과의 거동 추이를 파악하기 위해 FT-IR 분석을 실시하였다.

3.2.1 시료 제작

FT-IR 분석을 위한 시료는 150℃의 Chamber내에 2시간에서 12시간까지 2시간 간격으로 건조된 6개의 XLPE 절연체를 Microtomb을, 사용 Slicing 하여 두께 200μm 정도의 얇은 시편을 제작하였다. 이때 시편의 채취부위는 절연층 중간 부위로 하였으며 절연체의 절단은 시료에 열이력이 가해지는 것을 방지하기 위해 Band saw를 사용하지 않고 덤벨상 프레스를 사용하였다.

3.2.2 분석장치

분석은 Bruker IFS 120HR(獨) model의 FT-IR 장비를 사용하여 측정하였다.

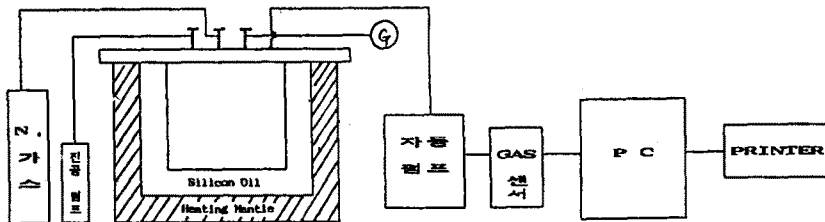
4. 결과 및 고찰

4.1 가열 건조에 따른 G.C 분석

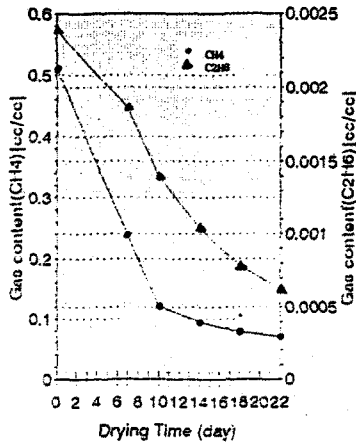
정성분석결과 얻어진 Gas의 주된 성분은 CH₄, C₂H₆이며, 건조시간에 의한 가스발생량 변화는 <그림 4-1>과 같다.

4.2 Gas Sensor에 의한 잔사가스의 측정

Gas detector로 측정하는 것은 자동펌프로 정량적인 가스공급이 가능하므로 G.C로 측정하는 방법



<그림 3-1> Gas detector 측정 System

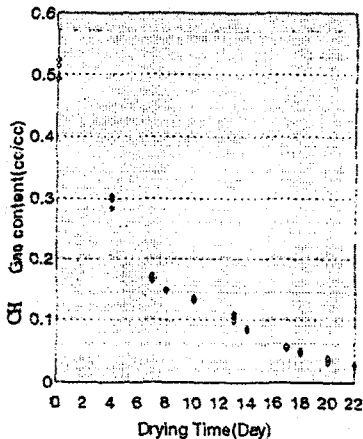


<그림 4-1> G.C에 의한 절연체의 Gas 분석

보다 시료주입 과정의 Error를 최소화 할수 있다.

<그림 4-2>의 결과는 CV Cable 절연체 내에서 발생하는 잔사가스 성분의 대부분인 CH4를 측정한 것으로서 건조 시간이 길어질수록 발생 가스량이 점점 줄어 들었음을 알 수가 있다.

이러한 결과는 DCP 가교반응시의 Methyl Radical 과 PE의 수소원자가 결합하여 CH4가스를 발생시키며, 건조에 의해 이를 Cable 밖으로 방출시키기 때문에 건조시간의 경과에 따라 발생량의 차이를 보인다.



<그림 4-2> Gas Sensor에 의한 건조일수별 가스발생량 비교

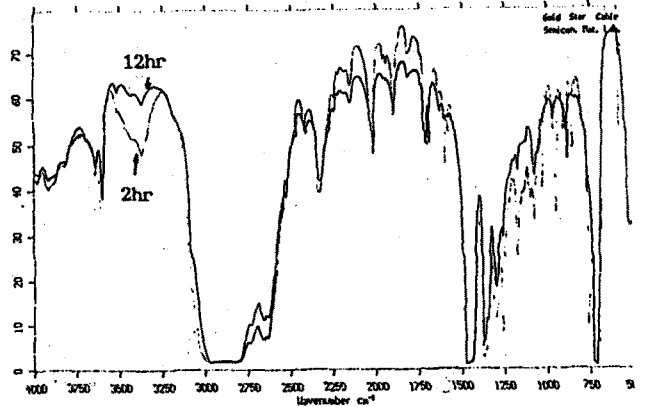
4.3 FT-IR 분석결과 고찰

<그림 4-3>과 같은 FT-IR 분석결과 Chart를 해석해 봄으로써 건조조건을 달리한 XLPE 절연체 시료의 차이를 알 수가 있을 것이다.

<그림 4-3>은 150℃에서 2시간 건조 시료와 12시간 건조 시료의 FT-IR 분석 Chart를 비교한 것

으로 파수 1700cm 근처의 [OH]기 흡수 peak와 파수 3370cm 근처의 [C=O] 기의 흡수 peak가 현격히 줄어들었음을 알 수가 있다.

이러한 결과는 대표적인 가교 잔사물인 Cumyl Alcohol과 Acetophenone의 구조내에는 존재하면서, polyethylene의 구조내에는 존재하지 않는 Hydroxyl기(OH)와 Ester기(C=O)의 양이 줄어드는 것을 보고 Cumyl Alcohol과 Acetophenone의 양이 줄어드는 것으로 알 수가 있다. 즉 건조시간을 늘릴수록 가교 잔사물의 양이 줄어든다는 것을 알 수가 있다.



<그림 4-3> 가열시간에 따른 절연체의 FT-IR 분석

5. 결론

5.1 XLPE Cable의 가열조건에 따른 잔사가스는 시간이 경과함에 따라 그 양이 점차 줄어드는 경향을 나타내었다.

5.2 이것은 G.C 및 가스 센서로 측정이 가능하며 가스 센서의 측정환산 결과 G.C측정 결과와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 따라서 가스 센서에 의한 가스발생량 측정이 유효한 실험 결과로 볼 수가 있다.

5.3 FT-IR 분석 결과로 가열시간이 늘어남에 따라 Cumyl Alcohol과 Acetophenone의 양이 줄어드는 경향을 나타내었다.

5.4 향후 Cable 포설시 또는 포설후 잔사가스에 의한 사고발생 방지를 위해 충분한 가열건조에 의해 잔사가스의 제거가 필요하며, 잔사가스의 측정을 위해서는 G.C 및 Gas Sensor를 이용하는 것이 가능하다.