Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 21, No. 2, p. 188, February 2008.

논 문 21-2-16

에폭시/유기적으로 변경된 층상실리케이트가 충진 된 나노콤포지트의 유전특성

Dielectric Properties of Epoxy/Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites

박재준[1,a]
(Jae-Jun Park[1,a])

Abstract

Epoxy/Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites were prepared by dispersing synthetic layered silicate modified with alkyl ammonium ions. In the dispersing process, the organically modified layered silicate were mixed in epoxy resin with shearing, and aggregation of the silicate were removed by centrifugal separation after mixing epoxy resin and silicates. Micrographs taken by transmission electron microscopy(TEM) indicate that the nanocomposites have a mixed morphology including both parallel silicate layers and exfoliated silicate layers area. As the thermal properties, the glass transition temperature of the nanocomposites was shifted to a higher temperature(+6 ℃)than pure epoxy. Furthermore, dispersion of OMLS will prevented relative permittivity from increasing at a high temperature above the glass transition temperature.

Key Words : Epoxy-organophilic composites, Relative permittivity, Electrical conductivity, Nanocomposites

1. 서 론

유기와 무기의 나노크기 혼합재료인 나노콤포지트는 높은 신뢰성을 갖는 재료이다. 나노콤포지트는 에폭시 메트릭스 내에 나노입자가 분산되어 유기적으로 변경된 층상실리케이트(Organically Modified Layered Silicate:이하 OMLS 라 부른다)를 갖는 수지로서 높은 퍼포먼스를 갖는다. 순수에폭시수지에 비교하여 전기적, 기계적, 열적 특성이 많이 향상된 우수한 복합재료이다. 나노콤포지트의 시작은 도요타연구원들에 의해 OMLS을 분산하여 나일론 메트릭스 내에서 박리된(Exfoliated) 나노콤포지트의 개발로부터 많은 연구자들에 의해 각광을 받기 시작하였다[1]. Pinnavaia[2]는 이들 에폭시수지 시스템에 적용하였고, 그 외의 여러 연구자들의해 Epoxy/OMLS의 나노콤포지트 개발이 활발하게 진행된 것이다. 나노콤포지트의 가장 중요한 특징 하나가 수 wt%의 층상실리케이트를 혼합하여 얻어진 수지의 특성향상으로 낮은 중량 과 부피를 갖는 절연구조적재료로서 나노콤포지트의 퍼포먼스가 높다는 것이다[3,4]. 또한 마이크로 크기 충진입자에 비하여 나노입자의 존재는 비표면적이 너무 크고 그리고 Host재료에 나노입자의 삽입(intercalation) 과 박리(exfoliation) 일어나게 되면 물성의 극적인 변화가 일어난다. 더욱이 화학적 상호작용(이동도에 영향을 주는 유기화된 층상실리케이트에 대한 양이온의 교환)을 기대할 수 있다. 이런 우수한 절연특성으로 인하여 전기적, 열적, 기계적 그리고 환경적 특성에 큰 충격을 주게 될 것이다. 중전기기에 그런 특징의 잠재적인 응용으로서 Generator, Rotator, 그리고 Switchgear, Mold Transformer의 차세대 절연시스템으로 각광받게 될 것이다[10].

1. 중부대학교 전기전자공학과
(충남 금산군 추부면 대학로 101)
a. Corresponding Author : jjpark@joongbu.ac.kr
접수일자 : 2007. 12. 24
1차 심사 : 2008. 1. 17
심사완료 : 2008. 1. 23

본 연구에서는 OMLS을 선택하였다. OMLS은 높은 Aspect ratio로서 여러 연구자들에 의해 높이 평가된 재료로서[5,6], OMLS을 분산 처리하여 Epoxy/OMLS 나노콤포지트를 제조하였다. 그리고 Intercalated 구조 과 Exfoliated구조에 대한 분산처리 평가를 위하여 TEM 영상을 스켄 하였고, 유리천이온도는 화학적 구성 그리고 가교도 또는 분자상호관계에 의존하는 고분자 특성이다. 유리천이온도를 알아보는 것은 에폭시 시스템의 가교정도 및 분자체인구조의 이동도에 기인하기 때문이다[7]. 에폭시에 층상실리케이트를 혼합한 분산인 나노콤포지트의 유전특성으로 주파수 및 온도의존성 및 전도도에 대한 연구한 결과를 나타내었다.

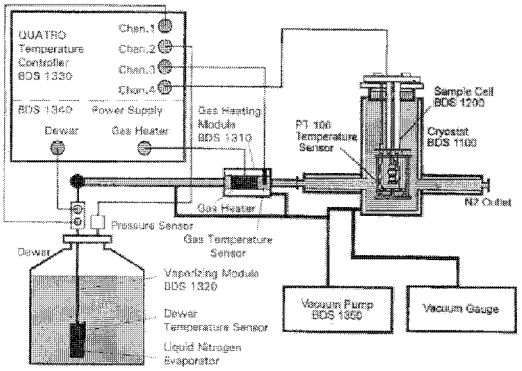


그림 1. 유전측정 장치 블록도.
Fig. 1. Dielectric measurement diagram.

2. 실 험

2.1 실험장치

2.1.1 유전특성

10^{-2} Hz으로부터 10^{6} Hz까지의 주파수범위에서 Novo control Quatro Cryosystem에 의하여 높은 포퍼먼스를 갖는 광대역 유전 분광기 시스템을 이용하여 유전측정을 실시하였다. 이 측정 장치는 Solartron SI1260 모델로 임피던스 분석기가 부가된 주파수-응답분석기로 구성된 시스템이다.

본 연구에서 사용된 측정용 샘플은 원형형상의 지름이 20 mm전극으로, 시편의 두께는 200~250 μm의 두께를 갖는 시편으로 사용하였다. Frequency sweep는 10 ℃이상의 안정된 온도를 갖는 일정한 온도 하에서 실행하였다. 측정온도는 실온에서부터 170 ℃까지 일정하게 증가시켰고, 온도간격은 20 ℃로 하였다. 측정은 물의 흡수를 피하기 위하여 질소가스분위기에서 실행하였다. 측정값의 신뢰도를 갖기 위하여 각 측정 샘플의 수를 3개씩 측정하였고, 3개 측정 자료의 경향성이 일치되는 자료를 선정하여 결과를 나타내었다.

2.2 샘플제조 와 분산처리기술

Epoxy/OMLS 나노콤포지트는 에폭시수지 내 알킬암모늄 이온 와 함께 변경된 합성층상실리케이트를 분산 처리하여 제조하였다. 에폭시수지는 Diglycidyl ether of bisphenol_A, 국도화학 YD-128, 에폭시 분자량= 184-190 을 이용하였고, 경화제는 산무수물계 HN-2200를 사용하였다. Co-op Chemical. Co로부터 제조된 OMLS_SPN 5 wt%가 사용되어졌다. 분산처리과정은 유기화된 층상실리케이트를 Xylene유기용매에 10시간 동안 충분히 부풀어(swell) 박리가 잘 일어나도록 하였으며, 박리된 층상실리케이트를 크실렌에 녹여진 에폭시수지와 혼합하여 공전과 자전이 동시에 실시되는 "Planetary Centrifugal Mixer"[2]를 이용하여 분산처리 및 기포를 제거하였다. 충분히 분산처리 한 후 예열된 금형에 주입하여 고진공상태에서 기포를 충분히 제거하였다. 충분한 경화를 위하여 150 ℃×4 Hr 동안 경화 후 실험재료로 이용하였다.

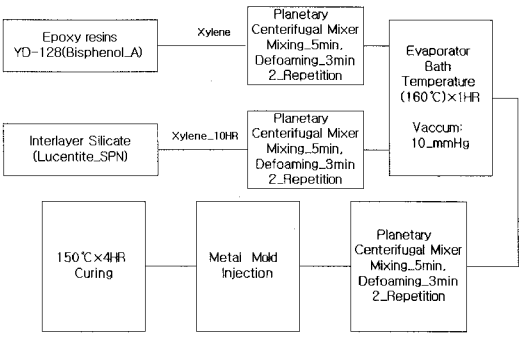
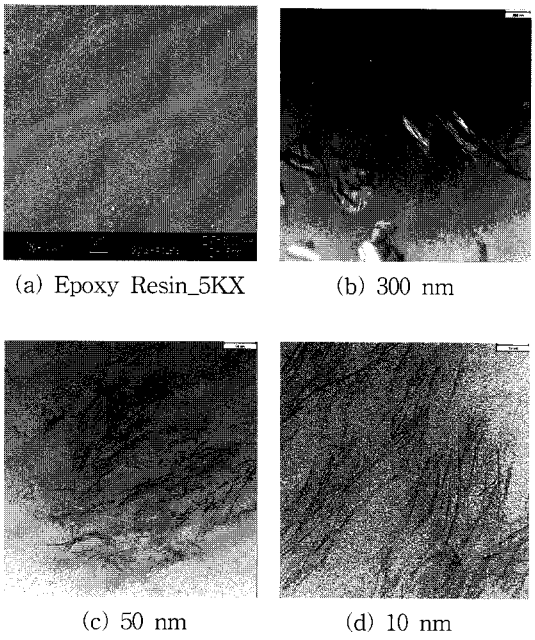


그림 2. 나노콤포지트 제조 과정.
Fig. 2. Nanocomposites preparation process.

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM / TEM

TEM 관찰을 위한 시편단면(cross-sectional specimen)이 Ultra microtomy으로 준비되었다. 탄소용지가 단일셀(single cell)로부터 제거되고 그리고 면도칼을 이용하여 약 1.5 mm×3.0 mm×0.2 mm로



(a) Epoxy Resin_5KX (b) 300 nm

(c) 50 nm (d) 10 nm

그림 3. Epoxy/organophilic composites_TEM영상.
Fig. 3. TEM image of epoxy/organophilic.

자르게 된다. 조그마한 조각들이 Epoxy Resins (YD-128)에 박혀있어 수 시간 동안 건조하였다. MEA의 조각이 실온에서 다이아몬드 칼을 이용하여 Ultra microtome(Leica ULTRACUT UCT)으로 얇게 자르게 된다. 샘플의 두께는 약 30~60 nm이다. 잘라진 얇은 조각은 carbon micro-grid와 함께 일반적으로 3 mm Cu mesh에 올려지게 된다. 이와 같이 잘려진 시편은 TEM 측정 장치 (Model: Philips_F-20)에서 전계 가속전압 200 kV으로 측정되어졌다. 그림 3(a)는 원형의 에폭시 수지의 파단면을 나타내고 있다. 5000배의 배율로 얻은 영상이다. 파단면이 치밀하고 완전한 제조가 이루어진 경우이다. 또한 그림 3(b),(c),(d)는 300 nm, 50 nm, 10 nm의 크기로 스켄한 영상으로 삽입과 박리가 잘 되이루어진 즉 양호한 분산체를 얻을 수 있었다.

3.2 DSC

에폭시 나노콤포지트의 전형적인 스펙트라는 그림 4(a)에서 나타내었고, 측정된 Tg값은 그림 4(b)에서 원형의 에폭시수지와 5 wt% OMLS을 함유한 나노콤포지트 함수로 나타내었다. 그 결과 에폭시 원형수지에 비하여 나노콤포지트의 Tg값이 6.7 ℃

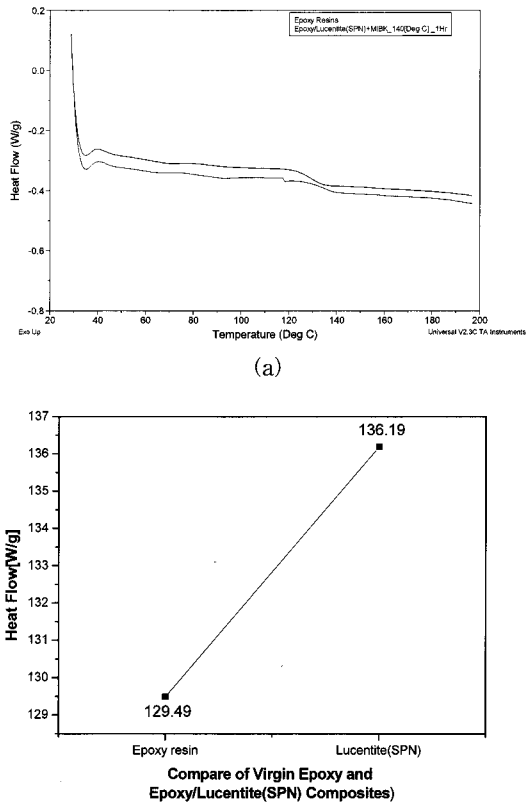


그림 4. 에폭시원형수지와 에폭시-OMLS의 나노콤포지트.
Fig. 4. Epoxyresins and epoxy-OMLS nanocomposites.

증가되어졌다. Tg 증가는 에폭시수지가 층상실리케이트사이 intercalation과 exfoliation에의해 층상실리케이트 표면 내 에폭시와의 상호작용으로 분자 쇄 이동이 감쇄되는 것으로 볼 수 있다[5,6].

3.3 유전특성

Imai의 연구 결과로부터 무충진 에폭시에서는 유전손실의 경우 유리천이온도에 도달하는 온도 후 급속하게 증가되는 경향을 나타내었다. 그러나 나노콤포지트에서는 140 ℃정도까지 낮은 값으로 유지되는 현상을 나타내었고 또한 나노콤포지트 유리천이온도도 원형에폭시수지에 비하여 +20 ℃ 상승하는 결과를 보고하였다. 이와 같은 결과는 고분자체인의 이동도에 제한으로 연관하여 유전특성 향상으로 보고 되었다[7].

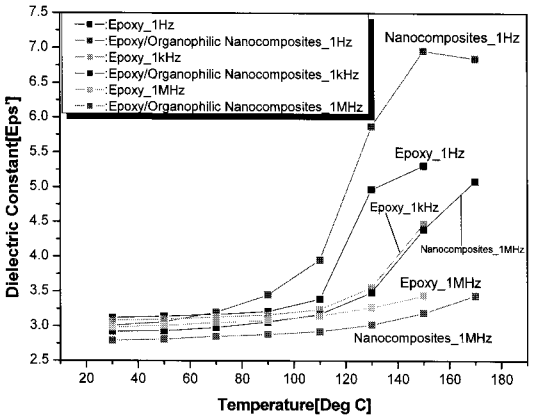


그림 5. 유전율의 온도의존성.
Fig. 5. Dependence of temperature(permittivity).

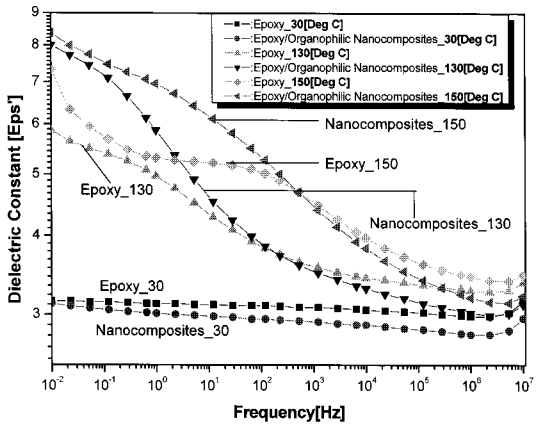


그림 6. 유전율의 주파수 의존성.
Fig. 6. Dependence of frequency(permittivity).

이와 같은 보고결과와 비교 검토하여 볼 때 본 연구에서는 유리천이온도가 +6 ℃정도의 향상에 이르렀고, 온도의존성의 주파수 증가에 따른 유전율의 변화와 주파수의존성의 온도변화를 각각 나뉘어 다음과 같이 상세한 결과를 이야기 하고자 한다.

그림 5(a) 1 Hz 저주파의 경우 유전율 값은 60 ℃이전에서는 나노콤포지트의 경우가 작지만 그 이상의 고온으로 이동할수록 유전율이 원형수지에 비하여 큰 유전율을 나타내고 있다. 더불어 유리전이 온도이상의 온도에서는 증가폭이 오히려 나노콤포지트 경우 더욱 크게 나타내었다. 그림 5(b) 1 kHz의 주파수에서는 대체로 온도증가에 따라 원형수지와 나노콤포지트 유전율의 증가폭이 점차로 줄어들어 고온부로 갈수록 거의 차이가 없음을 볼 수 있다. 그림 5(c) 고주파인 1 MHz에서의 유전율은 상온으로부터 고온에 이르기까지 나노콤포지트가 원형수지에 비하여 크기가 일정한 증가폭을 유지하면서 증가하였다.

주파수의존성의 온도증가에 따른 유전율의 변화로서 전반적으로 볼 때 저주파에서 고주파로 주파수 증가에 따라 유전율은 감소되는 경향을 나타내었고, 측정온도증가에 따라 고주파영역으로 유전율의 크기가 이동되는 결과를 볼 수가 있다. 또한 그림 6(a) 상온상태인 30 ℃에서는 원형수지에 비하여 나노콤포지트의 유전율크기가 작았고 그림 6(b),(c) 고온부인 130, 150 ℃에 이르러서는 100 Hz, 1 kHz에서 각각 유전율의 크기가 바뀌는 현상을 볼 수 있다. 즉 고온부 고주파영역에서는 나노콤포지트가 원형수지에 비하여 작은 유전율의 결과를 나타내었다. 이상은 유전율에 대한 온도의존성과 주파수의존성의 결과를 요약할 때 전자의 경우 온도증가에 따라 유전율은 증가하였고 유리천이온도를 넘어서 급격한 증가양상과 주파수가 1 Hz, 1 kHz, 1 MHz 증가함으로 인하여 나노콤포지트 유전율 차이는 더욱더 커져갔으며, 대체로 나노콤포지트의 경우가 작은 유전율 값을 나타내었다. 또한 후자의 경우 주파수증가에 따라 유전율이 감소되는 형상과 측정온도 증가에 따라 유전율은 고주파영역으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이런 결과는 Debye 이론[9]에 잘 부합되는 결과로 저온부에서 그리고 고주파에서 나노콤포지트가 작은 결과를 그리고 고온부에서 저주파에서 나노콤포지트 유전율이 크게 나타난 결과이다.

이와 같은 결과에 대해서 본 연구에서는 나노콤포지트에 어떤 조직의 결함 즉, 불균질 분산, 나노필러의 응집은 기술상 피하기 어려운 것으로 제조과정의 불순물의 혼입이 있다. 또한 경화제의 미반응으로 인한 잔유물, 분산을 용이 하게하기 위해 사용된 미량의 솔벤트 잔유로 인하여 오히려 완전한 경화라기보다는 미량의 솔벤트로 인한 불순물과 제조상 먼지와 같은 것이 존재할 수 있다. 이런 불순물의 존재가 계면분극 및 고분자체인 이동도를 완전한 제한을 시킬 수 없어 저온에서와 고주파에서는 고분자 체인의 이동도가 낮아 오히려 유전율이 작게 되고, 고온에서는 메트릭스 체적의 팽창[8] 과 고분자체인의 측쇄가 불순물로 인하여 단단하지 못한 원인의 결과로 볼 수 있다.

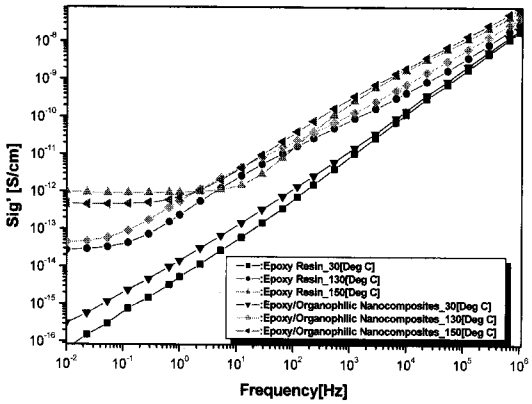


그림 7. 유전특성의 전기전도도.

Fig. 7. Electrical conductivity of dielectric properties.

그림 7에서 30, 130, 150 ℃의 온도 와 주파수영역은 10^{-2}~10^{6} Hz의 주파수 함수로서 원형의 에폭시수지와 나노콤포지트와의 이온전도도 (Ionic Conductivity)를 비교하였다. 나노콤포지트의 이온전도도는 온도와 주파수에 따라 원형에폭시수지에 비하여 나노콤포지트 경우 전반적으로 약간의 증가를 나타내었고, 고온부인 150 ℃의 경우 저주파 1 Hz이하에서는 원형에폭시수지에 비하여 이온전도도가 낮은 결과를 나타내었다. 원형과 나노콤포지트의 경우 같은 온도조건하에서 전기전도도의 (-)지수 승 크기는 같았다. 층상나노 실리케이트의 혼합은 실리케이크 갤러리의 영역 내(intra region)와 영역사이(inter region)를 통하여 외관상으로 이온이 쉽게 전송이 이루어지게 되므로 분명한 증가를 나타내는 것이다[8].

4. 결 론

본 연구에서는 나노콤포지트가 유기적으로 OMLS을 에폭시수지에 분산시켜 제조하였다. 에폭시수지에 양호한 친화력을 갖는 Lucentite-SPN이 삽입(Intercalation)과 박리(exfoliation) 구조를 가질 수 있었다. 나노콤포지트의 조직을 TEM을 통하여, DSC는 유리천이온도를 알기위해 측정하였다. 그 결과 원형수지에 비하여 향상되었다. 유전특성의 결과 주파수의존성 및 온도의존성이 Debye 이론에 잘 일치 하였고 제조과정에 미량의 솔벤트의 잔류로 인하여 최상은 아니지만 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 향후 이점에 대한 개선의 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 유전율 온도특성 30 ℃ 환경온도에서 원형에폭시의 경우 주파수 1 Hz, 1 kHz, 1 MHz은 3.12, 3.08, 2.98의 값을 나타내었고, 나노콤포지트의 경우 3.01, 2.92, 2.79로서 전반적으로 저유전율을 나타내었다. 150 ℃에서도 주파수 1 kHz, 1 MHz 유전율은 원형에폭시수지가 4.47, 3.44이었고 나노콤포지트의 경우 4.39, 3.19로 다른 고분자에 비하여 저유전율을 나타내었다. 나노콤포지트의 경우 유전특성이 낮은 유전특성으로 향후 고압절연용 전력기기에 적용이 기대된다.

감사의 글

This work was supported by funded MOCIE (Ministry of Commerce, Industry and Energy : R-2005-7-297).

참고 문헌

[1] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "One-spot synthesis nylon-6 clay hydrid", J. Polym. Sci, Part A, Vol. 31, p. 1755, 1993.

[2] Saeed Saber-Samandari, Akbar Afaghi Khatibi, and Domagij Basic, "An experiment study on clay/nanocomposites produced in a centrifuge", Composite: Part B, Vol. 38, p. 102, 2007.

[3] T. J. Lewis, "Nanometric dielectric", IEEE Trans. Dielectr. Insul., p. 812, 1994.

[4] S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing progress in polymer science, Vol. 28, p. 1539, 2003.

[5] C. Zhang, R. Mason, and G. Stevens, "Preparation, characterization and dielectric properties of epoxy and polyethylene nanocomposites", IEEJ Trans. FM, Vol. 126, No. 11, 2006.

[6] E. M. Petrie, "Epoxy Adhesive Formulations", McGraw-Hill Chemical Engineering, 2005.

[7] T. Lmai, Y. Hirano, H. Hirai, S. Kojima, and T. Shimizu, "Preparation and Properties of Epoxy-organically Modified Layered Silicate Nanocomposites", IEEE. Intern.

Sympo. Electr. Insul.(ISEI), p. 379, 2002.
[8] E. P. M. Williams, J. C. Seferis, and C. L. Wittman, G. A. Parker, J. H. Lee, J. D. Nam, "Dielectric nanocapacitance effect of thermoset polymeric matrix nanocomposites", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 42, p. 1, 2004.
[9] 逗秀, "誘電體論", オーム社, p. 121, 1983.
[10] 박재준, "층상구조 실리케이트 고분자나노복합체", 전기전자재료, 20권, 3호, p. 9, 2007.