

초음파 분산을 이용한 Epoxy–Organoclay 나노콤포지트 구조적 그리고 유전특성에 관한 연구

論文

57-9-13

Structural and Dielectric Properties of Epoxy–Organoclay Nanocomposites using Power Ultrasonic Dispersion

朴 材 俊[†]
(Jae-Jun Park)

Abstract –The effect of the organoclay_10A nanoparticles on the DSC and Structural and Dielectrics Properties(1Hz~1MHz) for epoxy/Organoclay_10A Nanocomposites has been studied. Dielectric properties of epoxy–Organoclay nanocomposites were investigated at 1, 3, 5, 7, 9 filler concentration by weight. Epoxy nanocomposites samples were prepared with good dispersion of layered silicate using power ultrasonic method in the particles. As structural analysis, the interlayer spacing have decreased with filled nanoparticles contents increase using power ultrasonic dispersion. The maximum increase interlayered spacing was observed to decease for above 5wt% clay loading. The other hand, as decrease with concentration filler of the layered silicate were increased dispersion degree of nanoparticles in the matrix. The interesting dielectric properties for epoxy based nanocomposites systems are attributed to the large volume fraction of interfacesin the bulk of the material and the ensuring interactions between the charged nanoparticle surface and the epoxy chains.

Key Words : Power Ultrasonic Dispersion, Epoxy–Organoclay Nanocomposites, Dielectric Properties, Nanoclay

1. 서 론

최근 나노콤포지트의 여러 가지 성과들, 고분자 메트릭스 내 높은 강도를 갖는 층상실리케이트의 독특한 나노미터 크기 때문에 최소한 수 wt%의 나노입자로도 종횡비(aspect ratio), 비표면적이 크기 때문에 결과적으로 얻어지는 절연의 성능이 여러 가지로 높게 평가되었다. 이의 결과를 수반하기 위해서는 균질한 분산이 선행되어야만 한다[1-7]. 일반적으로 나노복합재료는 두 개의 상을 포함하고 있다. 기존 에폭시 메트릭스 와 분산상 나노콤포지트에 분산된 입자크기가 100nm이하 일 때 이름이 붙은 경우이다. 나노필러로서 Organoclay 작은 판(platelet)를 갖는 고분자수지의 보강은 탄성계수와 절연파괴강도를 증가 시키고, 침투성(투과성=permeability)을 감소시키며, 수축률이 작아 [3-10] 전통적 신소재에 비하여 열 저항이 감소하고 경량재료로서 적합하다 [3].

나노입자들은 대체로 뭉쳐서 큰 입자크기를 갖는 대전된 재료이다. 고분자재료 내 입자의 뭉침은 그들 특성저하를 가져오는 결함으로 작용할 수가 있다. 그리하여 나노유전체내 유전특성을 적절하게 하기위해 적절한 처리방법의 이용이 고분자 메트릭스 내 나노필러의 균질분산을 확보하는 것이 무엇보다 중요하다. 이런 사실로부터 처리방법을 상대적으로 제조하기 쉬운 상업적 이용가능성이 큰 방법을 사용

하였다.

본 연구에서는 유기용매를 사용하지 않고 유기화된 층상실리케이트를 에폭시수지 내에서 분산 즉, Intercalate와 exfoliate를 잘되게 할 수 있는 물리적 방법 중 강력초음파(Power Ultrasonic Technique)법을 이용하여 층상실리케이트들의 층과 층 사이에 에폭시 수지 체인이 침투되어 박리가 잘 일어나게 하는 층적의 분산 상태를 얻기 위해 고분자 메트릭스 내 나노입자분산을 위해 사용된 일반적 처리기법인 강력초음파(Power Ultrasonic) 와 유성 원심분리 기법(Planetary Centrifugal Mixer)을 사용하여 분산을 연구하였다. 그 결과 나노콤포지트 샘플을 제조 하여 구조적, 열적, 유전적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 나노콤포지트 제조

2.1.1 재료

Diglycidyl ether of bisphenol-A의 Epoxy resins (DGEBA, EPOKUKDO_YD_128, KUKDO. Chem. co, Korea)와 산무수물계 (Hardener of Acid Anhydride : HN-2200) 경화제를 사용하여 경화하였다. DGEBA/Organoclay (2MBHT:10A) 나노콤포지트를 균일한 혼합(Homogeneous Mixtures)위해 수지를 90°C로 예열하여 점도를 아주 낮게 하였고, 100°C에서 10시간동안 내부에 존재하는 미량의 수분을 제거 후 사용하였다.

[†] 교신저자, 正會員 : 中部大 工大 電氣電子工學科 教授 · 工博

E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr

接受日字 : 2008年 6月 9日

最終完了 : 2008年 8月 16日

2.1.2 나노콤파지트 제조

Organoclay_10A 파우더를 수지100에 대한 중량비로 1, 3, 5, 7, 9 wt%로 기본수지에 혼합 후, 강력초음파(20kHz, 750watt)를 이용하여 60분 동안 최대세기의 진폭으로 가진하였다. 고분자체인이 충상실리케이트사이로 충분히 삽입된 분산 즉, intercalate 과 exfoliate가 되도록하였다. 혼합된 분산체를 “Planetary Centrifugal Mixer”를 이용하여 다시 1차, 2차 혼합(Mixing)과 탈포(Defoaming)과정을 12분/2000rpm, 8분/2000rpm으로 실시하였다.

고압절연물에 사용될 나노콤파지트 시편을 제작하기 위해서 에폭시수지와 경화제 비율을 1:0.8로 혼합한 후 “Planetary Centrifugal Mixer”로서 교반/탈포 과정을 걸치게 된다. 완전히 탈포된 혼합물의 점도가 크게 떨어진 상태에서 예열된 금형(95°C)으로 혼합물을 주입하였다. 금형에 주입된 혼합물의 기포 제거를 위하여 3차 과정으로 진공 탈포를 실시하였다. 진공오븐(1 torr)에서 몰드금형내의 기포를 충분히 제거한 후 고온 오븐에서 150°C × 2시간 동안 1차 경화를 실시하였다. 경화된 나노콤파지트는 초음파 세척 후 건조하여 다음과정의 실험을 실시하였다.

2.1.3 TEM 측정

TEM 관찰을 위한 시편단면(cross-sectional specimen)이 Ultra microtomy으로 준비되었다. 탄소용지가 단일셀(single cell)로부터 제거되고 그리고 면도칼을 이용하여 약 1.5mm×3.0mm×0.2mm로 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 30~60nm이다. 잘라진 얇은 조각은 carbon micro-grid와 함께 일반적으로 3mm Cu mesh에 올려 지게 된다. 이와 같이 잘려진 시편은 TEM 측정 장치 (Model: Philips_F-20)에서 전계 가속전압 200kV으로 측정되어진다.

3. 결과 및 검토

3.1. 유리천이온도

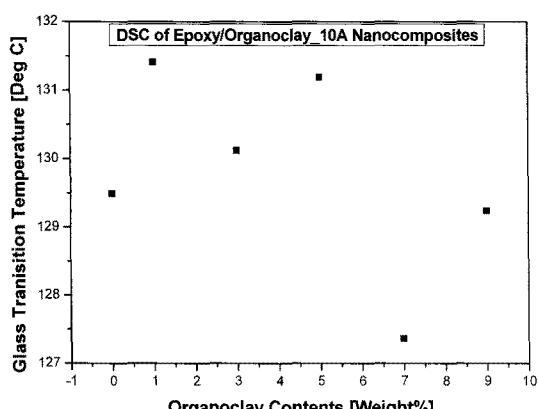


그림 1 Organoclay_10A 함량변화에 따른 유리천이온도

Fig. 1 Glass Transition Temperature

충상나노실리케이트의 충진함량 변화에 대한 에폭시 나노콤파지트의 유리천이온도를 그림 1에서 나타내었다. 무충진(unfilled epoxy)의 Tg은 129.49[°C] 산무수물 경화제를 사용한 경우와 일치하였고, 이 경우 1차와 2차 경화를 실시하여 측정된 경우이다. 에폭시에 TiO₂마이크로입자가 충진된 경우 Tg값의 어떤 변화도 없다. 그러나 상반적으로 여러종류 나노 충진입자의 함유는 0.5%까지는 Tg값이 감소되고, 0.5%를 넘어서는 Tg값이 Al₂O₃나노입자의 경우를 제외하고는 5%까지는 증가되는 경향을 나타내고 있다 [11]. Tg값은 분자량, 입체규칙성(tacticity), 가교밀도(Cross-linking density) 변화와 같이 여러 가지 이유로 인하여 고분자 복합에서는 감소하게 된다.

유리천이온도의 변화는 에폭시와 나노입자 상호작용에 영향을 받을 수 있다. 더욱이 최근에는 나노입자의 수분 영향을 보고하고 있다[12].

여러 보고에서 고분자체인과 고도로 대전된 나노입자 사이 상호작용으로 나노입자 표면에 균질한 고분자 층의 형성을 가져오고 그리고 이런 계면의 나노 층이 유리천이온도를 결정하게 된다[13], [14], [15]. 이들 나노입자-고분자상호작용이 인력, 반발력 또는 중성 어느 경우인가에 따라 유리천이온도가 증가, 감소, 일정한 상태로 남아있다. 상호작용 메커니즘과 유리천이온도 관계로 부터 유리천이온도를 여전히 단정하여 말할 수가 없다[15].

현재 연구의 측정결과에서 인력, 반발력, 중성인 것인가를 예측하기는 어렵다. Santanu Singha [16]의 연구결과 TiO₂-에폭시-나노콤파지트의 연구에서 극미량인 0.1% 경우 계면의 나노 층에서 고분자체인의 완화가 빠르게 일어나 반발력으로 기대하였고, 반면 나노입자함량이 0.5%미만까지 증가되면 유리천이온도는 감소함을 나타내고 있다. 반면에 절연시스템이 인력이라면 나노콤파지트의 유리천이온도는 본질적인 경우가 아닌 충진함량 증가와 함께 증가된다. 충진함량이 1 wt%인 경우 나노콤파지트 입자사이 간격이 넓고 그리고 느슨하게 뻗어있는 고분자나노 층에 각각의 나노입자가 존재할 수 있어서, 실제적인 유리천이온도 감소의 결과에 이르게 될 것이다.

본 연구 결과로부터 필러의 충진함량이 증가함으로서 입자사이의 거리가 나노입자 주위 고분자영역을 움직이지 못하게 충첩된 결과를 가져올 것이다. 이것은 나노콤파지트 내 움직이지 못하게 하는 고분자영역이 증가되어 유리천이온도 증가의 원인이 된다 그러나 지나치게 나노입자의 충진함량이 증가될 때 삽입과 박리의 분산이 불충분하게 일어나 엉킴과 같은 경우로 계면의 약화를 가져오게 되는 경우도 있다. 아마도 나노입자 충진함량의 분기점(Knee Point)을 가지고 있는 것으로 사료된다. 현재의 연구결과에서 전반적인 나노콤파지트는 2차 경화를 가지지 않은 경우이고 무충진의 경우는 2차 경화를 150°C × 2시간을 실시한경우로 경화조건에 의해 즉, 가교밀도 및 계면 약화 원인으로 유리천이온도가 무충진 에폭시수지에 비하여 크게 높지 못하고 전반적인 유리천이온도가 오히려 낮는 결과로 사료된다. 현재 연구결과인 나노입자 충진함량 증가에서도 7, 9wt%의 경우는 급격한 감소를 나타내고 있다. 이와 같이 전체적으로 응집에 자유로운 나노콤파지트를 합성이 어렵기 때문에 계면현상은 나노콤파지트내 충진제 분산에 의존하고 있다.

3.2 구조적 특성

3.2.1 TEM 영상

그림 2에서는 Epoxy/Organoclay_10A 나노콤포지트 TEM 영상을 나타내고 있다. 그림 2(a)에서 나타내듯이 500nm바의 영상으로 대체로 층상실리케이트의 분포가 상대적으로 균질한 분포를 나타내고 있다. X-RD에서 나타낸 경우를 육안으로 검증하는 경우로서 TEM이 유용한 것이다. 5wt%의 경우 (001)에 약 8nm의 d-spacing을 기록하였다. TEM의 경우 그림 2(b)에서 보듯이 층과 층사이가 약간의 크거나 작은 경우는 있지만 대체로 일치하는 경우로 나타낼 수가 있다. 파우더의 층간간격 18.5Å에 비하여 5wt% 나노콤포지트d-spacing 80.1Å로 층간의 거리가 확대된 것이다. 증가되는 비율이 432% 증가되는 경우를 볼 수가 있다.

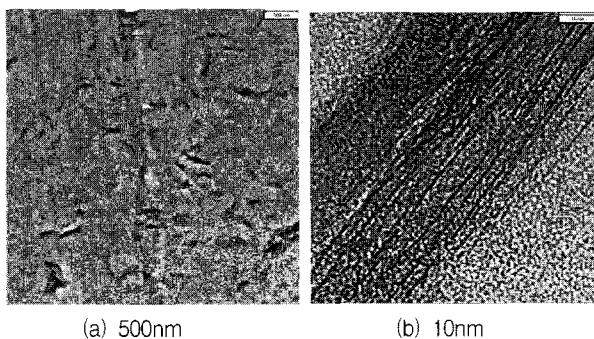


그림 2 에폭시-유기층상실리케이트 나노콤포지트 박리된 분산 특성 (5wt%)

Fig. 2 Exfoliated Dispersion of Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites

3.2.2 X-Ray Diffraction

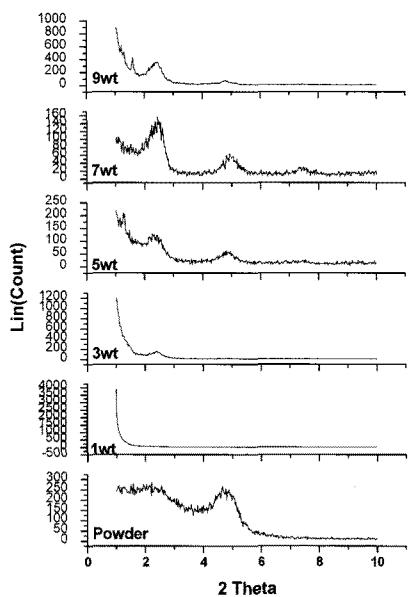


그림 3 에폭시-층상실리케이트 나노콤포지트 액상의 X-RD 특성

Fig. 3 X-RD Characteristics of Liquid State for Epoxy-Organoclay_10A Nanocomposites

그림 3은 순수한 유기화된 나노파우더 10A에 대한 X-RD 스캔자료 와 각 나노입자의 충진함량별 초음파를 60분 동안 가진 된 액상상태의 나노콤포지트 X-RD를 나타내고 있다. Cloisite_10A은 실리케이트의 Basal spacing에 기인하여 18.85Å에서 강력한 회절을 일으켰다. 1wt% 나노펄러 충진함량 일 때 나타나지 않은 것처럼 극히 저각에서 3wt%에서는 상대적으로 고각에서 회절률을 그리고 5wt%에서는 2θ= 1.3°, d-spacing이 66.6Å에서 세기가 강한 반사를 7wt%, 9wt%로 더욱 함량이 증가할수록 고각으로 이동되는 액체상태 나노콤포지트 X-RD 회절특성을 나타내었다. 18.85Å에 연관된 d-spacing은 실리케이트 층과 층 사이 (interlayer) 또는 Gallery 사이의 공간(Intergallery spacing)에 해당된 것이다.

그림 4에서는 에폭시-Organoclay_10A 나노콤포지트에 대한 X-RD 스캐너를 나타내었다. 에폭시-층상실리케이트 나노콤포지트는 에폭시기반 층상실리케이트 분산으로 정의된다. 고분자체인들이 실리케이트 층 사이에 배열될 때, 모폴로지 시스템에서는 Intercalated 또는 Exfoliated된 결과로 표현한다. 층간사이가 매우 잘 분리되고 고분자내에서 무질서하게 될 때를 우리는 분산이 잘 일어났다고 한다.

그림 4의 경우 원형 파우더인 Cloisite_10A의 경우와 비교할 때 나노입자의 함량이 에폭시에 충진 될 때 저각으로 그리고 피크 폭(Peak Width)이 증가도 X-RD 회절피크가 이동되었다. 이는 층상실리케이트 층이 고분자 메트릭스인 에폭시 수지에 박리되어졌던지 층 사이가 크게 증가되는 되는 것으로 볼 수 있다. 1wt%와 5wt%를 다시 저각을 조사한 결과 다음 표 1에서 나타낸 바처럼 낮은 각 즉, d-spacing이 81.51Å, 81.50Å에서 각각 층사이의 거리를 확인 할 수 있었다. 연구자[17]는 PP에서 층상실리케이트를 혼합한 경우 XRD패턴에서 스칠렌 모노머 촉매제로 사용하여 연구한 결과 단량체 와 층상실리케이트사이 상호작용과 효과적 혼합 최적결합이 박리된 나노콤포지트에 대한 선행조건이다 라고 하였다. 본 연구에서는 촉매제를 사용하지 않고 초음파를 적용한 경우 이다. 그림 4의 경우 함량별 X-RD패턴을 살펴보면 다음과 같다. 함량이 증가하면 증가할수록 저각에서 약간 높은 각으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 각의 발생은 피크가 좁지 않고 약간 넓어지는 패턴을 보이고 있다. 표 1에서 나타낸 경우처럼 1wt%에서는 저각에서 (001),(002)의 피크를 5wt%도 (001),(002),(003)의 경우로 7wt%, 9wt%는 (001),(001)의 X-RD패턴으로 나타내었다. 한 예로서 5t% 경우 초음파 적용의 경우와 원형파우더와 비교하여 볼 때 전자는 18.85Å을 후자의 경우는 80.1Å을 나타내었다. d-spacing의 차이는 61.25Å의 차이를 나타내고 있다. 이는 초음파의 적용 시 상변화를 통해 층상실리케이트에 intercalate와 exfoliate가 잘 일어나 고분자가 층사이로 침투가 많이 일어나는 경우로 볼 수 있으며, 유기적인 용제를 쓰지 않고도 물리적인 방법으로 분산이 양호하게 이루어 질수 있음을 나타낸 결과로 볼 수 있다.

Derrick Dean[1]은 열경화성수지에서 경화온도조건 즉 120~170°C사이에서 2시간의 경화로 층간사이 박리현상을 연구하였다. 그 결과 층간사이로 prepolymer의 확산과 충돌의 팽창은 경화온도조건에 의존되는 결과를 얻었다. Cloisite_30B의 파우더 d-spacing은 18.5Å인 반면 온도가

저온120°C에서는 40Å, 140-150°C에서는 65Å, 170°C에서는 78Å을 나타내었다. 이와 같은 결과 층간사이 확산과 지속적인 경화 그리고 층간의 벌어지게 함은 충분하게 낮은 점도를 필요로 한다. 120°C 경화온도에서 박리가 약하게 일어나는 원인은 온도가 너무 낮기 때문에 모폴로지에서 갤화 및 유리화 전에 층간 안으로 충분한 질량확산이 일어나지 못한 이유로 설명하고 있다[18,19]. 이것은 그들 가장자리에서 반응에 의해 원인이 되어 층상실리케이트의 가교와 함께 역시 결과 될 수 있다[20].

표 1 초음파 가진된 에폭시-나노콤포지트 X-RD 값

Ultrasonication Application of Solid State				
	2 Theta	d-spacing (Angstrom)	Intensity Count	Intensity (%)
Epoxy/Organoclay_10A_1wt%	1.083	81.51	257	100
	1.678	52.31	110	42.9
Epoxy/Organoclay_10A_5wt%	1.082	81.50	496	100
	2.389	36.95	173	34.8
Epoxy/Organoclay_10A_7wt%	1.42	62.163	32.3	45.2
	2.578	34.23	71.4	100
Epoxy/Organoclay_10A_9wt%	1.714	51.5	39.1	30
Epoxy/Organoclay_10A_9wt%	2.605	33.88	130	100

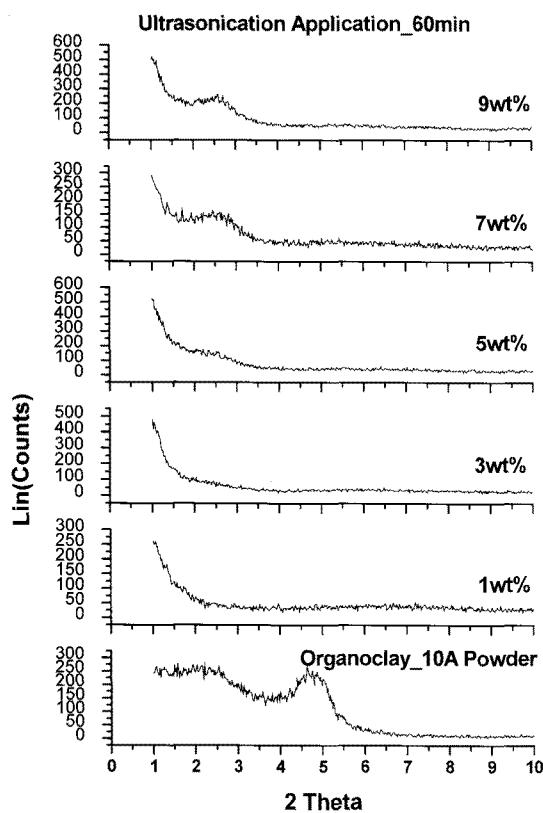
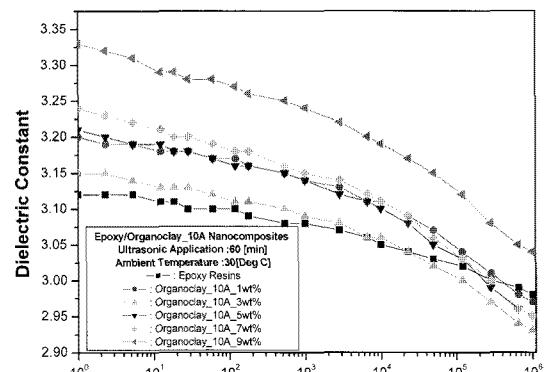


그림 4 예폭시-층상실리케이트 나노콤포지트 고상의 X-RD 특성

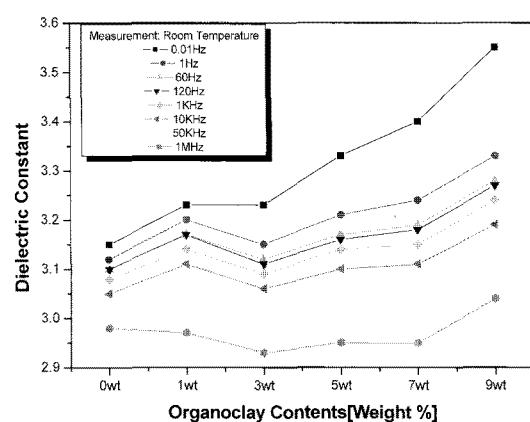
Fig. 4 X-RD Characteristics of Solid State for Epoxy-Organoclay_10A Nanocomposites

3.3 유전특성

3.3.1. 유전율



(a) 주파수 변화



(b) 함량변화

그림 5 Organoclay 함량과 주파수 변화에 따른 유전율

Fig. 5 Dielectric Constant according to Variation Organoclay Contents and Frequency

각기 다른 나노층상실리케이트 함량변화와 측정주파수 변화에 관계된 실제적인 유전율(permittivity) 및 유전손실의 변화는 그림 5와 6에서 나타내었다. 측정온도는 연구를 위해서 상온상태에서 일정하게 유지하였고, 유전율의 거동은 소홀하였다. 나노콤포지트에서 실제적인 유전율과 유전손특성은 나노콤포지트 재료 별로 내에서 유전분극과 완화메커니즘에 의해 결정되어진다. 현재연구에서 분극은 예폭시뿐만 아니라 층상실리케이트 입자에 연관되어 있고 그리고 계면분극은 예폭시-나노입자계면에 있다. 나노 콤포지트는 계면분극이 일어날 수 있는 계면이 큰 체적분을 갖고 있기 때문에 계면분극이 일어날 수 있을 것이다. 그림 5(a)(b)는 무충진 및 나노입자가 충진된 콤포지트의 실제적인 유전율로서 주파수 감소와 함께 증가되고 있다. 유전율은 예폭시나노 콤포지트에 주파수 의존성 파라미터이다. 예폭시수지에 산무수물경화제를 사용하였고, 예폭시유전율 성분은 인가 전계하에서 배향할 수 있고 그리고 배향할 수 있는 쌍극자 수에 의해 제어되어 진다[21],[22]. 세로축 고분자체인에 수직하게

부착된 분자 기들(groups)은 유전완화 메커니즘에 기여한다. 인가전압보다 더욱 낮은 주파수에서, 에폭시체인 내에서 모든 자유쌍극자 기능기는 이들 주파수에서 더욱 높은 유전율 결과를 가져오는 자체배향을 할 수 있다. 전계주파수를 증가하면 더욱더 큰 쌍극자 기(group)은 교변전계에서 같은 속도로 배향되기 어렵다는 것을 알았다. 그래서 유전율은 이들 쌍극자 기의 기여로 인하여 더욱더 높은 고주파에서 에폭시 시스템의 유전율을 연속적으로 감소시키는 결과로서 감소되게 된다 [16]. 주파수에 관계하여 무충진 에폭시수지의 경우 유전율 변화가 작다.

또 다른 관점에서 강력한 결합력 그리고 나노입자와 처음의 고분자 층 사이 상호작용은 나노콤포지트의 벌크 내 계면분극에 기여되는 결합 그리고 자유이온들의 수가 훨씬 작게 되는 안정된 계면을 가져올 것이다.

전반적으로 에폭시 무충진수지 보다 대체로 유전율이 크게되는 경우 나노입자의 높은 체적분율로 인하여 체인의 이동이 어려우면 유전율이 작아져야 한다. 그러나 나노입자의 충진 비율이 증가하면 오히려 증가되는 경향을 갖고 있다. 그리고 극저주파인 경우 10^{-2} Hz에서는 충진함량 증가에 따라 가장 크게 증가되었다. 이는 에폭시와 나노입자사이 계면의 완전한 결합이 부족한경우로 에폭시 나노콤포지트에는 1차 경화만으로 실시한경우로 큰 영향을 주었던 것으로 사료된다.

충진함량이 적은 나노콤포지트는 [16]의 시뮬레이션에서 느슨하게 제한된 2차 층을 갖는 더욱더 강력한 상호작용을 갖는 나노입자 주위 얇은 이동되지 않은 나노 층을 갖기 때문에 적은 유전율을 갖고 있다 [13].

나노콤포지트에서 고분자체인의 이동정도는 충진함량의 함수이다. 나노입자 수가 증가하면 증가할수록 더욱더 이동하지 못하는 것이 고분자 체인이다.

그래서 간접적으로 실제 유전율은 나노충진 함량 증가와 함께 감소되어진다. 그러나 나노콤포지트 유전율은 역시 충진함량 증가와 그리고 메트릭스 내 나노입자수의 함수이다. 유전율은 필러 유전율의 영향에 기인하여 오르는 경향을 갖기도 하다.

3.3.2 유전손실

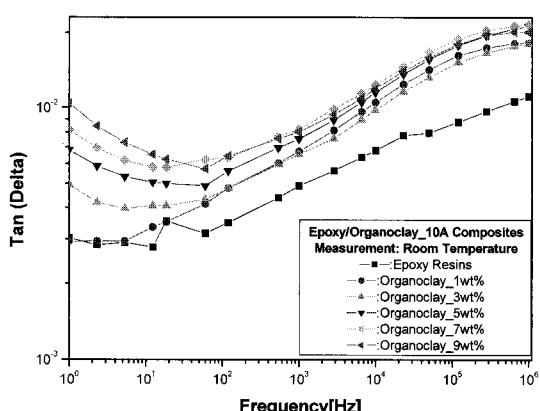


그림 6 Organoclay 함량과 주파수 변화에 따른 유전손실
Fig. 6 Tan(Delta) according to Variation Organoclay Contents and Frequency

충상실리케이트의 나노필러를 갖는 에폭시 콤포지트의 유전손실 변화를 그림 6에서 나타내었다. 유전손실은 에폭시 콤포지트의 전기전도에 의존한다. 전기전도도(Electrical conductivity)은 인가전제 주파수와 전하 케리어의 완화시간, 벌크 내 전하 케리어 수에 의존한다. 측정온도는 전하 케리의 완화시간에 대한 영향을 무시하였기 때문에 상온상태로 일정하게 유지하였다.

유전손실의 주파수 분산은 Debye에 의해 제안된 이상적인 유전재료에 대한 주파수거동에 대해서 유사함을 알 수 있다. 주파수 100hz을 시작으로 주파수 증가에 따라 전반적인 경향이 증가되고 10^6 Hz정도에서 피크를 나타내는 경향을 갖다. 그러나 더욱 고주파를 적용할 때 면 감소되는 경향을 갖을 것으로 사료된다. 무충진 에폭시수지는 나노콤포지트와는 다르게 주파수증가에 따라 증가를 계속하였고 피크를 나타내지 않았다. 그럼 5의 유전율 경우 고주파영역에서 가파르게 감소되는 기울기를 갖고 있다. 무충진의 경우 오히려 고주파인 가장자리 부근 주파수 영역에서 오히려 증가되는 경향을 나타내었다. 함량변화에 대한 유전손실에서 주파수 100hz을 경계로 이하의 주파수에서는 함량의 증가에 따라 유전손실이 증가되었고, 그 이상의 주파수에서는 함량변화에 대해 약간 규칙성이 없어지는 경향을 보이고 있다. 나노콤포지트와 무충진 에폭시 수지의 주파수 증가에 따라 분명하게 다른 경향을 나타내었다. 이런 관찰은 나노콤포지트 전기전도 메커니즘에 영향을 주는 시스템 내 나노입자 수에 기인되는 것으로 사료된다 [16]. 무충진에 비하여 대체로 유전손실이 높은 것은 시스템내의 전하케리어 발생원이 높은 밀도를 갖기 때문에 유전손실이 증가되는 경향으로 생각된다. 또한 나노콤포지트 내에서 전기전도는 각기다른 고분자체인과 계면사이를 전송하는 전하를 방해하기 때문에 감소되는 것으로 보고하고 있으며 [16], 작은 충진함량으로도 계면과 고분자체인의 엉크러짐이 큰 체적부분을 갖고 있기에 강력한 계면 동력학으로 인하여 전하케리어 이동을 금지하고 있으며 이런 이유로 오히려 전기전도를 방해하게 된다. 더불어 나노입자와 고분자체인사이 강력하고 안정된 결합은 나노콤포지트에 전기전도에 기여되는 자유전하 케리어와 결합이 덜 작용하게 된다. TiO₂-에폭시 나노콤포지트의 경우 1wt%이하의 경우에서는 상기의 경우가 성립되어 나타났고 그이상의 경우는 무충진 에폭시수지에 비하여 대체로 큰 경향을 나타내었다. 이와같은 같은 경향은 본 연구에서 나타낸 경향과 일치하고 있다.

함량증가는 입자산호간의 거리가 줄어들고 그리고 입자들은 접촉될 수가 있어 전하전송확률이 높아질 수 있다. 또한 다른 측면으로는 전하 케리어의 침투(percolation)를 이끄는 나노콤포지트 계면영역이 중첩되어 전기전도를 높이는 원인이 될 수 있다 [23]. 또한 계면영역의 중첩은 나노필러크기뿐만 아니라 에폭시메트릭스 내 나노입자의 분산에도 의존하게 된다. 만일 나노콤포지트에서 통침 현상이 존재한다면 계면영역은 아마 국부적 전하전송 원인이 되는 중첩 일 것이다.

3. 결 론

본 연구에서는 에폭시-Organoclay_10A 나노콤포지트를 유기용매를 사용하지 않고 산업화에 적용될 수 있는 분산기

법으로 물리적인 분산으로 강력초음파 법을 이용하여 나노 콤파지트 샘플을 제조하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 분산 특성

에폭시기반 층상실리케이트는 나노적 분산으로 층상 사이내로 에폭시 체인의 삽입으로 박리가 일어나는 것을 의미한다. 이런 측정방법으로 X-RD, TEM를 이용하였다. 그 결과 층진합량의 증가는 7wt% 경계로 층간 간격이 크게 작아짐을 알 수 있었다. 이는 나노입자의 상대적 입자의 체적분이 너무커서 원활한 박리가 일어나지 못하여 오히려 둥침의 현상이 가속화된 경우로 볼 수가 있다. 이는 TEM의 영상에서 분명하게 볼 수 있었다.

2. 유전특성

에폭시 메트릭스 내 층상나노입자의 층진합량과 주파수 변화와의 관계함수에서 저주파일수록 층진합량 증가에 따라 유전율이 증가되는 경향을 나타내었고, 반대로 고주파영역으로 갈수록 층진합량에 대한 유전율의 증가폭이 감소하였다. 1MHz의 주파수에서는 오히려 유전율이 감소되는 유전특성을 나타내고 있다.

또한 유전손실특성에서 무층진에폭시 수지에 비하여 층진합량별 나노콤파지트의 경우 유전손실이 큰 결과를 얻었고, 주파수 특성상 약 120Hz을 경계로 낮은 주파수에서는 층진합량의 특성이 분명하였고, 그이상의 높은 주파수에서는 함량별 특성을 찾을 수 없었다. 이상으로 고전적 유전법칙인 Debye 이론에 일치함을 볼 수가 있다.

참 고 문 헌

- [1] Chenggang Chen, Mohammad Khobaib, David Curliss, "Epoxy layered-silicate nanocomposites", Progress in Organic Coatings 47, pp. 376~383, 2003.
- [2] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer Layered silicate nanocomposites: an overview, Appl. Clay Sci. 15(1999)11~29.
- [3] R. Sarathi, R.K.Sahu, P. Rajeshkumar, "Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", Materials Science and Engineering A, 445~446(2007) 567~578
- [4] R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials, Appl. Clay Sci. 15 (1999)67~92.
- [5] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer layered-silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials, Mater. Sci. Eng. R. Report 28 (2000) 1~63.
- [6] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, Chichester, UK, 2000.
- [7] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling, ACS Sumposium Series 804, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [8] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, vol. 171; 1990. p. 45~50.
- [9] Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. Adv Mater 1996 ; 8 : 29~35.
- [10] Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. Adv Polym Sci 1999 ;138:107~47.
- [11] S.Singha and M.J. Thomas, "Polymercomposites /nanocomposites processing and its effects on the electrical properties", IEEE. Conf. Elect. Dielectr. Insul. Dielectr, Phenomena(CEIDP),pp.557~560, 2006
- [12] C. Zou, J.C.Fothergill and S.W.Rowe, "A WaterShell Model for the Dielectric Properties of Hydrated Silica-Filled Epoxy Nano-composites", IEEE Intern. Conf.on Solid Dielectr.(ICSD), pp 389~392,2007
- [13] G.Tsagaropoulos and A.Eisenberg,"Dynamic Meachanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers, Similarities and Differences with Random Innomers",Macromolecules, Vol.28, pp.6067~6077,1995
- [14] A.M. Mayers , "Softer at the boundary", Nature Materials, Vol. 4, pp. 651~652, 2005
- [15] F.W.Starr,T.B.Schreder and S.C.Glotzer,"Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films", Phys. Rev. E, Vol .64, pp. 021802 (1)~021802 (5), 2001
- [16] Santanu Singha and M.Joy Thomas, "Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.15,No.1, pp.12~23, 2008
- [17] Joung Gul Ryu,Sang Wan Park, Hyungsu Kim , Jae Wook Lee, "Power Ultrasound Effect for in situ compatibilization of polymer caly nanocomposites", Materials Science and Engineering C 24(2004) 285~288
- [18] Theodore. M, Dean D,Obore A,Nyairo E, Effect of nanocomposites on cure behavior and properties of epoxy/layered silicate nanocomposites, Polym Prepr 2004;45(1):863
- [19] Chin TI-J, Ho-Chen K, Russel TP, Wang J, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, Polymer 2003;42:5947~52
- [20] Messersmith PB, Giannelis EP, Chem Mater, 1994 ;6, 1719~25
- [21] A.Livi,V.Levita and P.A.Rolla,"Dielectric Behaviorat

- Microwave Frequencies of an epoxy resin during crosslinking", J.Appl.Polymer Sci ,Vol.50,1583-1590, 1993
- [22] J.P.Eloundou,"Dipolar relaxation in an epoxy-amine system",Europian Polymer J,Vol.38,pp.431-438,2002
- [23] J.C.J.Fothergill ,J.K.Nelson and M.Fu,"Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO Filler",IEEE Conf.Electr.Insul.Dielectr. Phenomena(CEIDP),pp.406-409,2004

저 자 소 개



박 재 준 (朴 材 俊)

1962년 5월23일생
1985년 2월 광운대학교 전기공학과 학사
1987년 2월 동 대학원 전기공학과 석사
1993년 2월 동대학원 전기공학과 박사
현재 중부대학교 전기전자공학과 교수
Tel : 041-750-6751
Fax : 041-750-6452
E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr