

Special
Thema

| 층상구조 실리케이트 고분자 나노 복합체

박재준 교수
(중부대 전기전자공학과)

1. 서론

고분자 나노복합체는 고분자 매트릭스에 나노크기 즉, 1~100 나노미터 (1 nm=10⁻⁹ m, 10 Å)의 무기물인 Mica, Clay를 분산시켜 얻는 나노복합체를 말한다. 기존의 고분자 수지에 비해 인장 및 굴곡강도, 내충격성, 높은 투명성, 가스와 액체 투과 억제능력, 열 변형온도(Heat Distortion Temperature), 절연파괴강도(Breakdown Strength) 등 여러 특성이 우수한 엔지니어링 재료로서 전력산업에 크게 이바지할 것이다. 전반적인 산업에 걸쳐 널리 쓰이고 있는 1~100 um(즉 1,000~100,000 nm)크기의 마이크로 사이즈 입자를 고분자에 분산시켜 얻은 마이크로 복합재료(Micro-Composites)에 비해, 동일한 중량으로 나노입자를 고분자재료에 분산시키면 표면적이 크고 입자 사이의 거리도 크게 감소한 복합체 특성들이 크게 변하거나 또는 새로운 기능들이 나타내고 있다. 이러한 재료를 나노 컴포지트(Nano-Composites ; 이하 NC라 부른다)라고 한다. 그 중에서도 계면 면적이 매우 큰 중횡비(500~1000)를 갖는 점토-층상 실리케이트(Clay-layered Silicate)와 합성마이카 층상 실리케이트(Synthetic Layered Silicate, Thickness : 1 nm, Wide : 30 nm)를 중심으로 한 고분자 나노복합체 연구가 최근에 전 세계적으로 활발한 연구가 진행 중이다. 이 Clay-layered Silicate(이하 : CLS이라 부른다)의 층상구조 실리케이트 나노복합체는 약 750 m²/g의 매우 큰 접촉 면적(Surface Area)을 가진다. 이런 이유로 기존의 마이크로 복합체에 비하여 적은 양의 필러(1~5 wt%)를 충전시켜도 엄청난 전기적, 기계적, 열·화학적 특성 등을 기대할 수가 있다. 이와 같은 각각의 특성을 갖기 위해서는 고분자 매트릭스내 무기물이 균일한 분산처리방법은 매우 중요한 것이다. 분산처리방법은 일반적으로 모노머에 점토를 섞어 중합하는 방법(In-situ Polymerization)[1, 2]와 용액혼합법(Solution Mixing)[3, 4] 그리고 용융법(Melt Compound)이 있다. 위의 세가지 방법은 모노머와 상용성이 있는 Polymer-clay Solvent의 조합이 드물기 때문에 사용상 제약이 따르는 단점은 가지고 있다. 더욱이 용액법과 같은 경우에 사용되는 용매는 친환경적인 기술을 요구하는 현대 과학기술에서 치명적인 제약을 가지고 있다. 따라서 기존의 고분자 제조공

정의의 적용이 용이하고 친환경적인 고분자 용융 층간삽입 혼합법(Polymer Melt Intercalation Compounding)[5]의 방법을 사용한 고분자 나노복합체의 제조가 선호되고 있다. 이상의 층상실리케이트 나노복합 재료의 제조를 통한 여러 가지 경우 전기적, 기계적, 열화학적 여러 특성과 응용 그리고 전망에 대해서 기고하고자 한다.

2. 본 론

2.1 층상실리케이트(Layered Silicate)의 구조 및 성질[6]

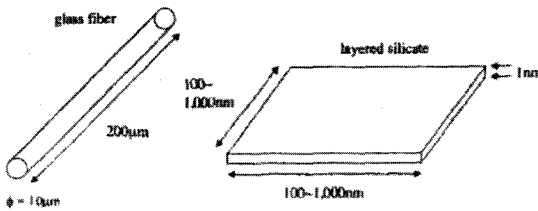


그림 1. 고분자 보강제로 사용되는 유리섬유 및 층상실리케이트의 모양과 크기.

그림 1은 고분자의 보강제로 많이 사용되는 Chopped 유리섬유와 층상 실리케이트 단일 입자의 모양 및 크기를 나타내었다. 유리 섬유가 대략 직경 10 µm, 길이 200 µm인 실린더 모양인 것이 비해 층상 실리케이트는 층이 완전히 분리되어 분산되어 분산되었을 경우 두께 1 nm, 옆면 길이 100~1,000 nm의 판상 모양을 하고 있다. 고분자 복합체용 층상 실리케이트로는 자연계에서 얻을 수 있는 층상 실리케이트를 분리, 정제 후 여러 과정을 거쳐 합성된 합성 층상 실리케이트가 있다. 층상 실리케이트를 나노복합체용 첨가제로 사용할 경우 고려해야 할 점으로는 형태, 양이온의 종류 및 함량, 전하밀도, Aspect Ratio, 색상, 순도 등이 있다.

층상 실리케이트란 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층이 쌓여 이루어진 무기화합물로서 고분자 나노복합체 제조에 대표적으로 쓰이는 Montmorillonite (MMT)의 경우 그림 2에서 나타내었다. 이는 MMT/PSM의 NC의 제조상의 과정을 그림에서 나타내었다. 그림 2(B)의 층과 층사이 간격을 0.24 nm로서 그림 2 각 층의 두께(Thickness, d)는 약 1 nm, 길이(Length)는 30~1,000 nm이고 층 사이의 간격(Gallery)은 약 0.2 nm 되는 구조로서 층의 Aspect Ratio(l/d)는 수십 내지 수백 정도가 된다. 층상 실리케이트는 각층의 성분 및 비, 구조에 따라 Montmorillonite, Saponite, Hectorite, Vermiculite, Mica, Lillite, Talc, Kaolinite 등 다양한 종류가 있으며 고분자 복합체 제조에 주로 쓰이는 물질은 앞서 언급한 바와 같이 Montmorillonite이다.

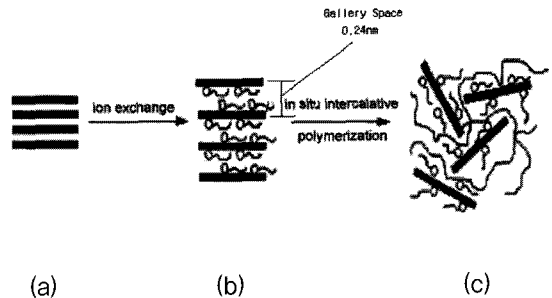
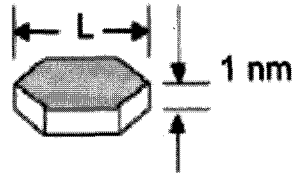
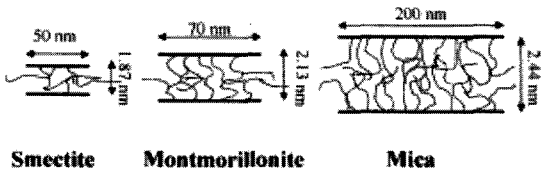


그림 2. Preparation of MMT/PS Nanocomposites PS : Polystyrene[7].

또한 층상 실리케이트는 그림 3의 층상 간격 d Spacing Order에 따른다. d의 간격의 순서는 Mica > MMT > Saponite 순으로 표현된다. Maiti씨 등의 연구자들은 CEC(Cation Exchange Capacity)값은 실리케이트 층상의 d-spacing/Stack을 제어하는 측면 크기보다 더욱더 중요한 것이다. 마이카가 높은 측면 사이즈를 갖고 있고 그리고 역시 계면활성분자에 더욱더 높은 친화력을 갖게 되는 것은 높은 CEC값에 기인하게 된다. 갤러리사이 내부 계면활성제 체인은 제한된 분자배치가 물리적 방해를 나타내고 있



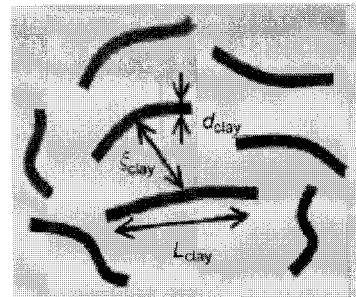
One Clay Platelet

L: 100-200 nm in case of MMT

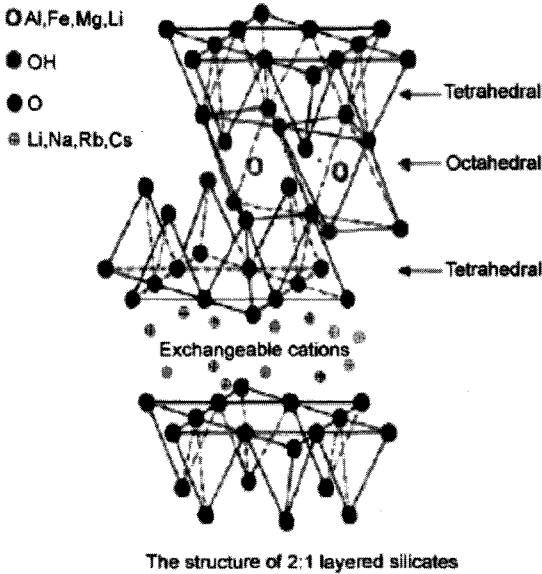
(b) One Clay Platelet (MMT)

그림 3. organo-clays with C16 ion[8].

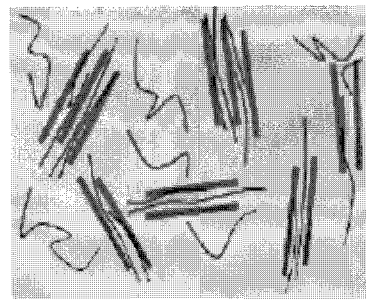
다 보고하고 있다. 이런 물리적인 방해는 Saponite에 대해서 더욱 작게 된다. 이유는 더욱 더 낮은 CEC 값과 더욱 더 작은 측면 크기에 기인한 것으로 본다.



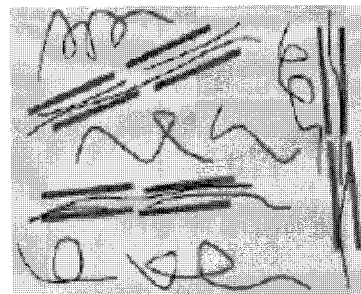
(c) Form Factors of Dispersed Clay



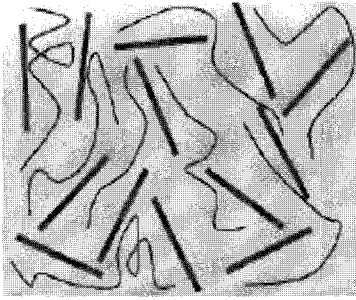
(a) The Structure of Layered Silicate (Montmorillonite : MMT)



(1) intercalated



(2) intercalated-and-flocculated



(3) exfoliated

(d) Procedure of Clay Exfoliated

그림 4. The structure of 2 : 1 Phyllosilicates and the polymer clay Nano-Composites.

2.2 층상실리케이트의 유기화 및 과정[9][10]

2개의 사면체 층이 1개의 팔면체 층을 사이에 놓고 서로 연결되어 하나의 단일층을 형성하는데, 이와 같이 3개의 부분 층이 연결되어 하나의 단일 층을 이루고, 이러한 연속된 단일층들은 반데르발스 힘에 의해서 서로 깔리라 불리는 일정한 간격을 두고 분리되었다. 전하 수를 서로 맞추기 위해서는 팔면체 층에 각각의 Si_4O_{10} 단위당 6개의 양전하가 필요한데, 이 6개의 양전하는 2개의 3가로 된 양이온이나, 또는 3개의 2가로 된 양이온으로부터 얻을 수 있다. 팔면체 층에서는 대부분 3가의 양이온(Al^{3+} , Fe^{3+})이 2가의 양이온(Mg^{2+} , Fe^{2+})으로 치환되나, 때때로 2가의 양이온이 1가의 양이온으로 치환되기도 한다. 사면체 층에서는 Si^{4+} 가 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 로 치환되고, 이로 인해 과잉의 음전하가 생기게 된다. 이렇게 생긴 과잉의 음전하는 층 사이의 공간에 있는 1가 또는 2가의 교환 가능한 양이온, 즉, 층간 양이온에 의해 상쇄된다.

이러한 층간의 양이온은 암모늄이온염과 이온교환이 가능하며 알킬암모늄 양이온과의 이온교환 반응을 통하여 실리케이트 표면을 친유성으로 바꾸어 고분자와의 친화성을 향상시킨다. 실리케이트 표면은 음전하 성질을 띠므로, 알킬암모늄 이온에서 양전하를 띠는 머리 부분은 실리케이트 층 표면에 위치하고 지방족 특성을 띤 꼬리부분은 실리케이트 표면으로부터 멀리 떨어져 있게 되는데 유기 치환

된 실리케이트의 이러한 정전기적, 구조적 특징이 전기장을 이용한 나노복합체를 형성하는 발원이 되곤 한다[10].

그림 4(d)는 고분자/층상실리케이트 나노 컴포지트의 각기 다른 3가지 형태인 삽입(Intercalated), 삽입과 응집(Intercalated-and-flocculated), 박리(Exfoliated) 과정을 나타내고 있다. 삽입된 N.C에서는 실리케이트 층사이의 구조 안으로 고분자 매트릭스의 주입으로 발생되며, 층 사이에 고분자가 존재하게 된다. 응집된 N.C는 개별적으로 삽입된 N.C와 같다. 그렇지만 실리케이트 층이 종종 응집된 이유는 하이드록시된 실리케이트 층의 가장자리-가장자리 상호작용에 기인된 것으로 사료되며, 박리된 N.C에서는 개별적 점토층은 점토의 로딩 정도에 따라 평균거리가 달라지게 된다. 보통, 박리된 N.C의 점토량은 삽입된 N.C의 것보다 훨씬 적다.

2.3 Polymer-Layered Silicate Nanocomposites 제조

고분자 나노복합체를 제조하는 방법으로는 중합법(In-situ Polymerization), 용액법(Solution Mixing), 용융법(Melt Compound)의 3가지로 크게 구분될 수 있다.

첫째로 그림 5에서 나타낸 중합법은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법이다. 이 방법은 저분자량인 단량

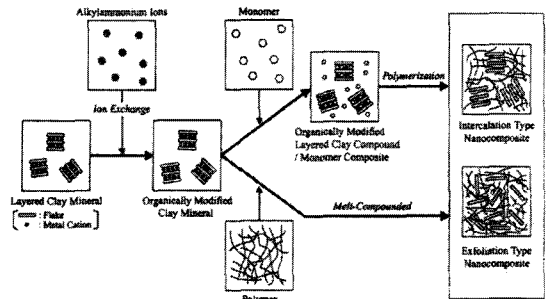


그림 5. Intercalation and exfoliation process for polymer nanocomposites.

체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소복잡한 단점이 있다. 이 방법으로 제조되는 고분자 나노복합체로는 나일론계가 대표적이다.

둘째로 용액법이란 고분자를 용제에 녹여 용액을 만들고 이를 유기화 층상 물질과 혼합하는 것으로 고분자량의 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용제와 분리시켜야 하는 단점이 있다.

셋째로 용융법 즉, 컴파운딩법은 유기화 층상 물질을 직접 고분자 수지와 용융 상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤밀, 반바리 믹서 등의 가공 설비를 이용하여 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있으나, 극도의 물성향상을 야기하는 구조로 알려진 점토의 박리구조(Exfoliated Structure)를 얻기에는 많은 제약이 있다. 일반적으로 순수한 점토는 친수성 무기물이기 때문에 고분자와의 상용성을 부여하기 위해 유기치환체로 치환된 점토를 사용하게 되는데 폴리프로필렌과 같은 극성 분자를 갖지 않는 고분자의 경우, 매트릭스 고분자의 화학적 특성을 고려하여 상용화제를 사용해야 한다. 이 경우 매트릭스가 제한 될 뿐만 아니라 상분리에 의한 계면의 생성은 충격강도 등 중요한 물성을 떨어뜨리는 치명적인 요인이 될 수 있다. 최근에는 층상 실리케이트를 유기화시키는 전처리 공정을 생략하고 고분자와 직접 컴파운딩시 특수 상용화제를 사용하여 유기화 및 박리화를 동시에 가능케 하여 나노복합체를 제조하는 고도의 기술들이 개발되고 있다. 또한 고분자 나노 복합체 제조를 위해 주된 연구 대상이 되고 있는 고분자는 연구 초기에는 나일론, 폴리에스터, 에폭시 등의 극성이 강한 고분자 위주로 주로 사용되었지만 최근에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 비롯한 무극성 고분자를 포함하는 대부분의 고분자에 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 고분자 나노 복합체에서 얻을 수 있는 장점은 강도 향상 등의 보강효과 외에 열변형 온도, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등이 가능하다.

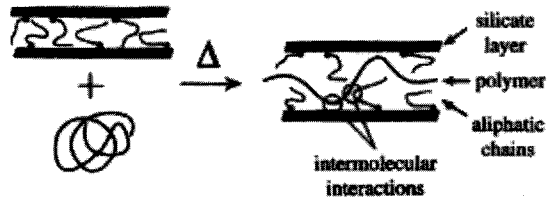


그림 6. The Intercalation Process Between a Polymer Melt and Organically Modified Layered Silicate[11].

용융법의 한 예로서 그림 6에서는 유기적으로 변경된 층상실리케이트를 직접 용해시켜 삽입하여 N.C가 형성되는 과정을 나타내고 있다. 이 과정은 고분자의 연화점(Softening Point)이상의 유기적으로 변경된 층상실리케이트와 고분자의 혼합물을 어니일링(폴림)하는 것을 포함하고 있다. 어니일링 동안 고분자쇄는 벌크 고분자로부터 실리케이트 층상 사이 갤러리 안으로 녹아들어 확산된다. 삽입으로부터 박리에 이르는 구조를 갖는 N.C의 범위는 한계는 실리케이트 갤러리 안으로 고분자쇄의 침투정도에 의존하고 있다. 지금까지의 실험결과 고분자삽입의 성과는 실리케이트 유기기능화와 구성성분 상호작용이 결정적으로 중요함을 지적하고 있다.

2.4 전기장을 이용한 고분자 나노복합체의 제조[10]

유기 치환된 점토에 전기장을 가할 경우 실리케이트 층에는 쌍극자가 형성되게 되는데, 이는 정전기적 전위(Electrostatic Potential)가 실리케이트 표면에 3개에서 8개의 산소 원자에 걸쳐서 퍼져 있으므로 인해 알킬암모늄 이온이 실리케이트 표면에서 움직일 수 있기 때문이다. 따라서 직류전압을 가할 경우 일정 방향으로의 쌍극자 생성을 야기시키며, 교류전압을 가할 경우에는 일정한 전위와 주파수를 가지고 이온들이 앞뒤로 움직임으로 인해 연속적으로 쌍극자의 방향이 바뀌면서 분극화 현상이 유발된다.

실험실 규모에서 전기장에 의한 고분자/실리케

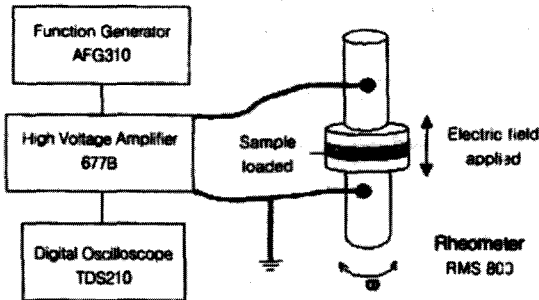


그림 7. Schematic view of experimental apparatus.

이트 나노복합체의 거동을 관찰하기 위하여 그림 7과 같은 방법을 사용하였다. 인텐시브믹서에서 제조된 폴리프로필렌/점토 복합체를 레오미터에서 전기장을 가하여 그 미세구조 변화에 따른 유변물성을 측정하였다.

직류 전압을 가하기 위하여 High Voltage Amplifier를 사용하였으며, 교류전압을 가하기 위하여 Function Generator와 정확한 교류 전압의 생성 여부를 확인하기 위하여 Digital Oscilloscope를 이용하였다. 좀 더 정확한 구조 변화 관찰을 위한 샘플은 레오미터하에서 전기장을 받은 복합체를 액체소를 이용한 급냉으로 얻을 수 있었다.

믹서하에서 제조된 복합체를 레오미터하에서 시간에 따라 물성을 관찰해보면 전기장을 가하기전 일정한 물성 값을 보이게 되나 전기장(AC 1 kv/mm, 60 Hz)을 가하는 순간 유변물성이 증가하는 것을 관찰할 수 있다

그림 8의 경우 전계 인가시간에 따른 저장계수 (Storage Modulus)의 유변물성을 나타낸 것으로, 이는 복합체의 경우 충전제에 의한 물성의 보강효과 (Reinforcement Effect)인 저장계수 값이 분명하게 나타내고 있다.

이렇게 전기장을 받은 복합체로 Frequency Sweep Test를 하게 되면 순수한 폴리프로필렌과 전기장을 가하지 않은 복합체에 비하여 한 차수이상

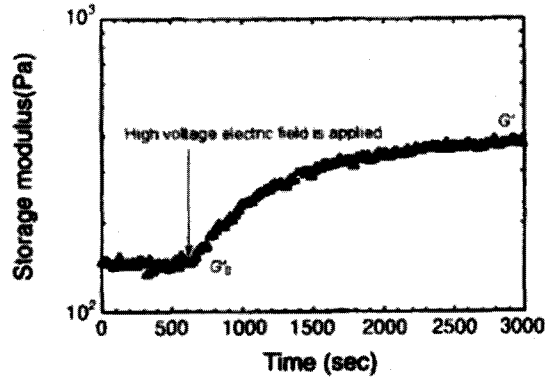


그림 8. Time sweep result of polypropylene/clay composites before and after applying AC 1 kv/mm 60 Hz electric field at 180 °C.



그림 9. In-situ 2D WAXS Image Under Electric Field (a) Initial State,(b) Electrically Activated Ones in AC Field at 2385, and (c) DC Field at 318 sec.

물성이 증가함을 관찰할 수 있고, 전기장에 의하여 복합체 내부로부터 구조가 변한다는 것을 유추할 수 있다.

고분자/실리케이트 나노복합체 구조 관찰을 위하여 연속적으로 변화하는 전기장 하에서의 나노복합체의 구조관찰에는 일반적으로 사용되는 XRD는 그 한계를 가지고 있기 때문에 포항 가속기를 이용한 2D WAXS 실험을 통해 전기장의 효과를 나타내었다.

샘플에 열과 전기장을 동시에 가할 수 있는 블록을 만들어 실험한 결과, a, b, c와 같은 패턴의 변화를 관측할 수 있었다. 그림 9(a)는 매트릭스 고분자 내에 점토층이 무작위적으로 분산되어 있음을 나타내는 등방성의 링 패턴을 나타내고 있으며, 이는 전기장의 종류에 따라서 b와 c의 서로 다른 패턴으로 변해가게 된다.

교류전압을 가하게 되면, 등방성의 링 패턴은(그림 9(b))처럼 점차 패턴의 가운데로 이동하게 되며 그 세기가 점차 감소하게 된다(그림 9(c)). 이러한 변화는 교류전압에 의해 폴리프로필렌/점토 복합체가 층 박리구조(Exfoliated Structure)를 갖는 나노복합체 구조를 형성하는 경향으로 볼 수 있다. 반면 직류전압을 가하게 되면, 등방성의 링 패턴은(그림 9(a)) 수직방향으로 세기가 강해지며 수평방향으로는 패턴의 세기가 감소함을 알 수 있는데, 이 경우 전기장이 점토층을 전기장과 수평방향으로 배열시키는 효과를 확인할 수 있다.

2.5 Layered Silicate Nanocomposite Morphology

그림 10에서는 제조된 N.C의 TEM사진을 보여주고 있다. 삽입된 실리케이트를 분산시키고 박리한 N.C의 특성을 향상시키는데 분산이 필수적이다. 제조된 N.C 실리케이트들은 층간사이 4-6 nm을 갖는 층-층 스택구조를 갖고 있다. 층과 층 거리는 에폭시 수지를 혼합함으로써 팽창시켰다. 이 모폴로지는 층 사이를 에폭시 수지 체인들이 침투함으로써 삽입시킨



그림 10. TEM Micrograph and Duplication of Epoxy/layered Silicate Nanocomposite.

전형적인 나노 컴포지트이다. 여기서 사용된 실리케이트도 앞서 설명한 4가 알킬암모늄 이온들로 유기적으로 변경시킨 층간 실리케이트를 사용한 것이다. 결론적으로 N.C는 에폭시분자와 실리케이트 층에 의해 형성된 삽입된 구조를 갖고 있다.

2.6 Layered Silicate Nanocomposite 성능향상 및 여러 특성

2.6.1 Mechanical Characteristics

고분자재료의 인장계수(Tensile Modulus)는 층상 실리케이트 N.C 형성될 때 놀라 만큼 향상됨을 보여주고 있다. 나일론 6 N.C의 인장계수는 엄청난 성능향상을 가져왔다. 이런 향상의 주된 이유는 그림 11에서 보여준 바처럼 수소결합의 형성을 통하여 매트릭스와 층상 실리 케이트 사이의 강력한 상호작용 때문이다. N.C의 경우 계수의 향상 정도는 분산된 점토의 평균길이에 직접적으로 의존된다. 나일론수지에서는 5 wt%의 층상 실리케이트인 점토를 포함한 나노복합체와 30 wt%의 무기물 또는 유리섬유를 포함한 복합 나일론의 특성을 비교한 것으로 5 wt%의 나노 첨가제를 사용할 경우 기본 나일론에 비해 인장강도는 1.5배, 굴곡강도는 4배 이상 증가하고 있으며 열 변형온도도 크게 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 12는 충전함량의 함수로서 용융사출에 의해 얻어진 나일론 6 나노 컴포지트를 상온에서 인장계

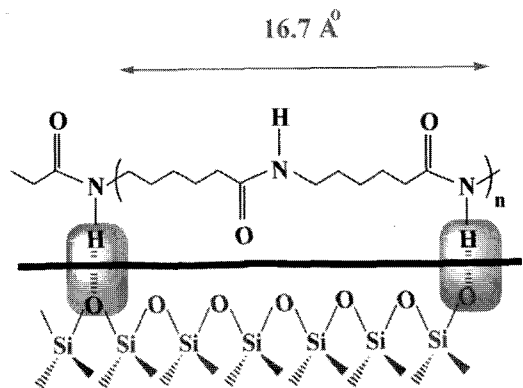


그림 11. Formation of Hydrogen Bonds in N6/MMT Nanocomposite.

수의 진전을 나타내고 있다.

또 다른 경우의 기계적 특성으로는 폴리아미드 / 층상실리케이트 나노 컴포지트는 Polyamide-6수지에 층상실리케이트 즉, 1 nm 두께와 30 nm 폭을 갖는 합성 마이카를 중합 반응시켜 균일한 분산처리를 실시하여 3종류의 나노필러 2 wt%(Trade Name : M1030, High Stretch Type), 4 wt%(Trade Name : M1030D, Standard), 5 wt%(Trade Name : M1030E, High Stiffness Type)의 충전함량 변화에 따른 인장강도, 굴곡강도의 결과를 나타내었다. 인장강도는 나노필러의 중량에 따라 증가하였지만 5 wt%에 이르러 감소되는 경향과 굴곡강도는 증가되는 결과를 나타내었다. 인장 및 굴곡강도에 대한 기본특성은 표 1에서 나타내고 있다.

2.6.2 Thermal Conductivity & HDT

상업적으로 이용 가능한 나노입자를 적절한 표면 처리와 코팅을 통하여 표준화된 폴리아미드 에나멜에 균질하게 분산시켰다. 실리케이트 두께가 40 nm

인 나노입자를 1~10 wt%씩 첨가하였다. 모든 재료를 용매에 녹여 대략 50~100 μm 두께의 필름으로 제작할 수 있는 모울딩 틀에서 경화를 실시하였다. N.C의 내부 나노입자와 고분자 매트릭스 사이의 관계에 초점을 맞추어 다음 몇가지 사항에 결과를 얻을 수 있었다. 열전도는 무충진 폴리아미드와 폴리아미드 마이크로 컴포지트와 비교함으로써 코팅된 나노입자를 갖는 충전제가 충전된 폴리아미드 N.C에서 향상된 결과를 얻었다. 그 결과를 그림 12에서 나타내었다.

고분자재료의 열 변형온도는 적용된 부하를 향한 열 저항의 지표로 말할 수 있다. 대부분의 N.C는 점토함량의 함수로서 HDT를 설명하고 있다. 순수 나일론 6은 유기적으로 변경된 층상 실리케이트와 함께 제조된 N.C가 90 °C 이후까지 증가되었다[13]. 또한 나일론 6/MMT 나노 컴포지트에서 순수 나일론 6에 대해서 65 °C로부터 4.7 wt%에 대한 나노 컴포지트는 152 °C로 증가되어짐을 나타내었다.

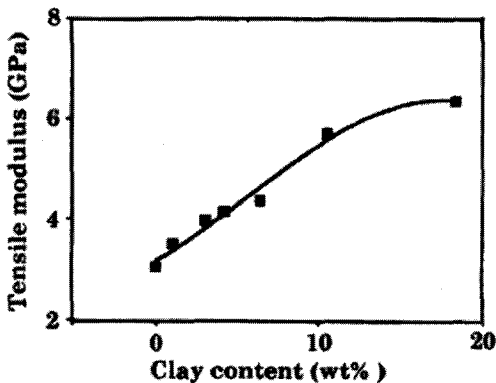


그림 12. Dependence of Tensile Modulus (E) on Clay Content Measured at 120 °C[12].

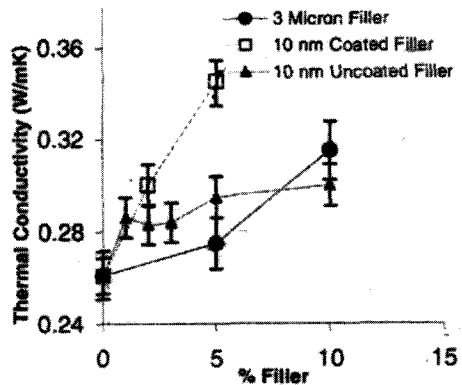


그림 13. Thermal Conductivity vs Filler Content Characteristics for Pure PI, PI Micro-composites, and PI Nanocomposite[5].

표 1. Comparison of Fundamental Properties Among Polyamide (NC-0, NC-2, NC-4, NC-5).

Grade	Unit	NC-0	NC-2	NC-4	NC-5
Filler		None	Silicate	Silicate	Silicate
Filler Content	wt%	0	2	4	5
Tensile Strength	MPa	81	85	93	90
Flexural Modulus	GPa	2.9	3.7	4.5	5.5

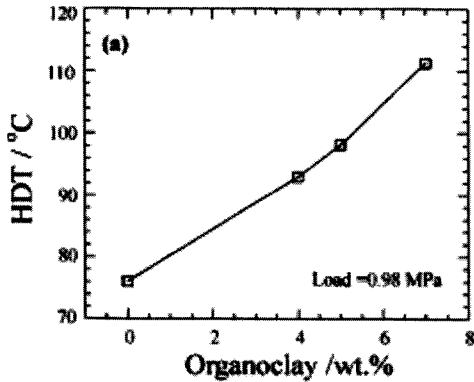


그림 14. Organo-clay (wt%) Dependence of HDT of Neat PLA and Various PLACNs.

그림 14는 중간매체에 부하를 0.98 MPa를 무충진 PLA(Polylactide)에서부터 PLACN 4까지(93 °C)를 로 HDT의 증가를 나타내고 있다. 이것은 점토함량이 증가되면 점진적으로 HDT가 증가하고 있으며 그리고 유기적으로 변경된 층상 실리케이트 7 wt%를 갖는 PLACN 7의 경우 그 값은 111 °C로 증가되었다. 결국 충전함량의 증가에 따라 HDT는 증가함을 나타내었다.

2.6.3 Electrical Properties of the Nano-composites

(1) Weibull plots

그림 15는 와이블분포의 절연파괴 강도를 나타내고 있다. 통계적 분석에서 N.C와 층상실리케이트를 충전시키지 않는 시료 사이의 절연파괴 강도의 차이는 분명하다. 그리고 N.C는 무충진에 비하여 10% 높게 나타났다. 더구나 N.C에서 와이블분포형상 파라미터는 무충진에 비하여 25% 크게 나타났다. 이런 의미는 절연파괴강도에 대한 동질적인 특성의 영향을 갖고 있음을 의미한다. 또한 에폭시수지와 N.C에 대한 파괴시간의 비교에서도 일정한 인가전압 하(20 °C)에서 에폭시수지에 비하여 두배의 절연파괴 시간을 나타내었다. 흥미로운 것은 80 °C 파괴시간이다. 일반적으로 절연재료는 온도가 상승하면 체적저항의 감소에 기인하여 절연특성이 감소되는 경향을 갖게 된다. 표 2에서 나타난 바처럼 N.C 체적저항

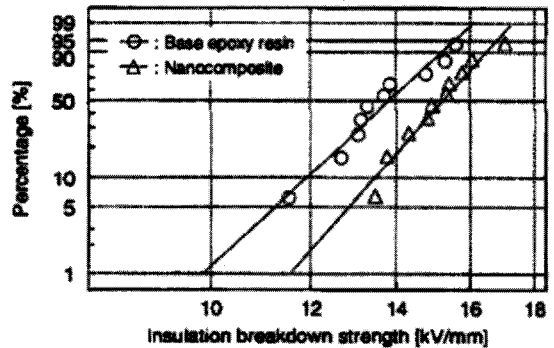


그림 15. Weibull Plots of Insulation Breakdown Strength for Base Epoxy Resin and Nanocomposite[14].

표 2. Comparison of Volume Resistivities.

Sample	체적저항[Ω.cm]	
	20 °C	80 °C
Base Epoxy Resin	7.4×10^{16}	2.9×10^{16}
Nanocomposite	3.0×10^{16}	3.4×10^{15}

은 절연재료로서 충분히 사용될 수 있지만, 20 °C 또는 80 °C 둘다 무충진 에폭시수지에서 보다 낮은 값을 나타내었다. 이유는 층상 실리케이트를 변경하기 위해 사용된 알킬암모늄이온이 N.C에 잔존하기 때문으로 사료된다. 우리는 그들 이온들이 전기적 전하 캐리어로서 작용하고 그리고 체적저항을 감소시키는 원인으로 추측된다. 그러나 사용화를 위한 절연성능 값에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 이것은 매우 흥미로운 거동이며 N.C는 우수한 열적 저항과 절연특성을 갖는 새로운 재료로서 적용 될 수 있는 가능성을 제시하고 있는 것이다.

(2) Observation of Electrical Treeing

전압상승과정동안 관찰된 전기적 트리의 전형적인 거동형태는 그림 16에서 나타내었다.

무충진 에폭시수지에서는 침 선단으로부터 전기적 트리가 발생됨이 분명하다. 트리는 여러 개 가지로 전파되어 성장하게 된다. 비교적 파괴직전에서는 직선적이고 수지상 결정 형태를 갖는다. 이 트리성

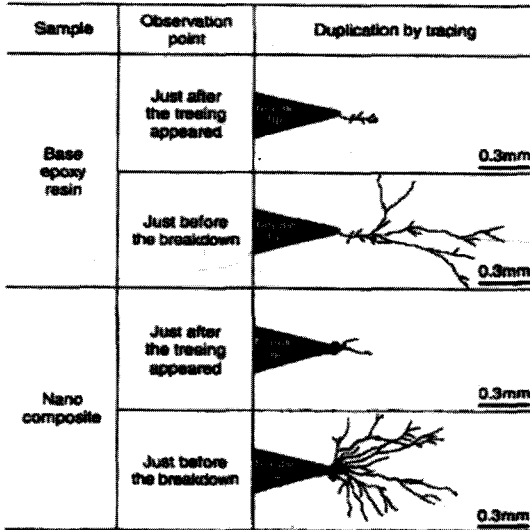


그림 16. Growth of Electrical Treeing in Base Epoxy Resin and Nanocomposite in Raising Voltage Process.

장의 패턴은 침 선단 주변에서 전기적 에너지 집중의 원인이 된다. 트리는 무충진에서 파괴직전 검은 색에서 분명하게 보여주고 있다. 침 선단으로부터 여러 가지 트리의 특징이 N.C에서 역시 관찰되었다. 에폭시 수지에 트리는 진전과정동안에 많은 가지를 발생하게 되고 그리고 마지막 파괴직전의 트리형태는 수초형타입(Bush Shape)로 형성되어졌다.

트리가 출현되는 전계를 연구한 결과 무충진 수지인 경우는 5.2 kV/mm, N.C에서는 7.8 kV/mm이었다. N.C에서는 전기적 트리가 무충진 수지보다 높은 전계에서 발생됨을 의미한다. 더불어 그림 17은 에폭시수지 직선기울기가 N.C 직선의 기울기보다 오히려 1.4배 높은 기울기를 나타내었다. 이는 같은 시간에서 N.C재료가 트리진전을 억제함으로 이해 될 수 있다.

1 kHz의 일정한 인가전압을 적용한 후 관찰된 트리패턴은 그림 18에서 나타낼 수 있다. 그러나 인가 전압이 15 kV로 설정되었을 때 트리진전이 가속되어졌다. 역시 일정한 전압 하에서 트리패턴은 전압 상승과정에서와 유사한 경향을 보여주고 있다. 많

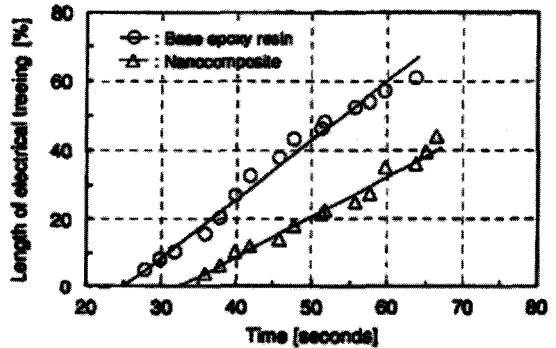


그림 17. Relationship Between Voltage Application Time and Electrical Treeing Length in Rising Voltage Process.

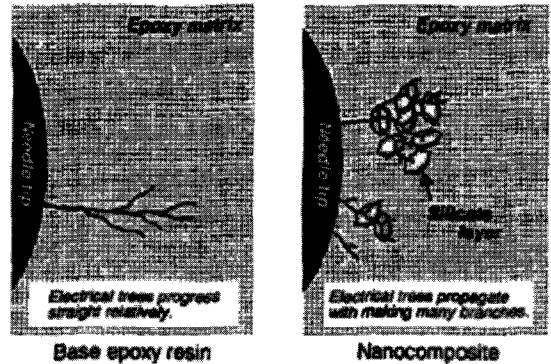


그림 18. Estimate of Branches Formed by the Dispersed Silicate Layers in the Nanocomposite.

은 트리는 처음에 침 선단으로부터 드러났고 그리고 많은 가지를 갖는 진전이 N.C 트리패턴을 암시하는 것으로 확인되어졌다. 이상에서 서술된 트리진전으로부터 N.C 절연특성의 향상은 트리거동과 상당히 깊은 연관관계를 갖고 있음을 볼 수 있었다. 그림 18에서는 N.C 트리진전의 모델을 추정할 수 있었다. 침 선단으로부터 일단 발생된 트리는 에폭시 수지에 분산 처리된 나노스케일 층상 실리케이트에 의해 여러 통로로 향하여 나뉘지거나 또는 저지되는 것으로 볼 수가 있다. 결론적으로 나노스케

일 복합재료는 트리발생이 어렵고 그리고 진전속도도 느리다. 이유는 가시트리의 침전단 주위 전기장의 세기가 감소되기 때문에 절연특성의 향상을 가져오는 것으로 사료된다.

(3) 단시간 파괴전압 측정[15]

고분자유전체의 절연파괴는 여러 가지요소들 즉, 결정화도, 벌크전하의 누적, 계면면적, 결합방식, 온도, 자유체적 등에 의해 영향을 받게 된다. 그림 19는 에폭시 N.C재료의 Nano-clay wt%에 따른 교류, 직류 단시간 절연파괴 특성을 나타내고 있다. 교류절연파괴 전압은 직류 절연파괴전압보다 오히려 낮게 측정되었고, 교류전압 하에서 교류반파에서는 전하의 주입과 다른 반파는 주입된 전하의 추출이 이루어진다. 매체에서 일정한 전하의 주입과 추출은 국부적 온도변화의 원인이 되고 그리고 파괴과정에 도움이 된다. 직류 전압 하에서 전하는 인가된 전계에 대해 방해하는 결합부위 근방의 전하누적에 기인한 파괴과정을 금지하게 된다. 그러한 이유로 파괴를 일으키기 위해서 오히려 더 높은 전압이 필요한 것이다. 그림 19는 에폭시 N.C에서 Nano-clay의 wt% 증가에 따라 교류, 직류 파괴전압이 증가되고 (Nano-clay 5 wt%까지)되고 있음을 보여주고 있다. 여러 연구자들의 경우 즉, Zilg Etal[17] 등의 경우에서도 폴리프로필렌 N.C 재료의 파괴전압이 증가되

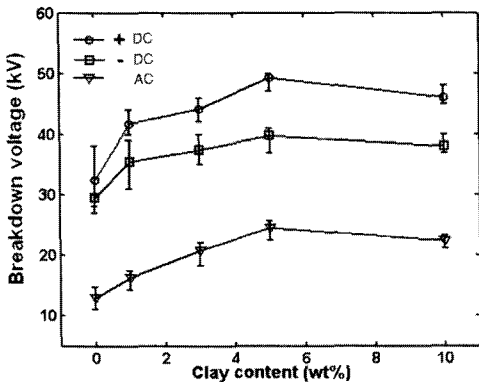


그림 19. Variation in (a) Relative Permittivity and (b) tan(δ) of Epoxy Nanocomposite.

었다. Nelson과 Hu[18]는 에폭시/TiO₂ N.C에서는 TiO₂의 10 wt%까지 파괴전압의 변화가 없으며, 그 이상의 함량에서는 약간 감소되는 파괴전압을 보여주었다.

(4) 체적저항[15]

온도의 변화에 따라 에폭시 N.C재료의 체적저항의 변화를 그림 20에서 나타내었다. 에폭시수지 재료에 Nano-clay의 함량을 1 wt%까지는 증가되어졌고 3 wt% 이상에서는 오히려 저항성이 감소되는 경

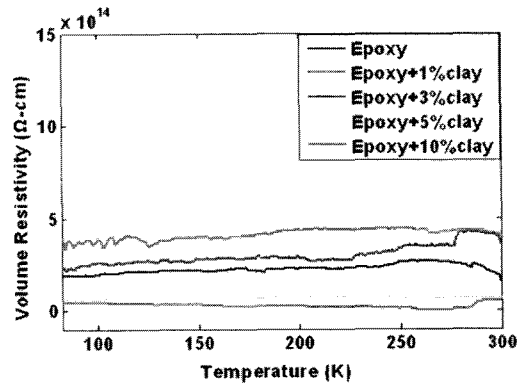


그림 20. Variation in Volume Resistivity of Epoxy Nanocomposites at Different Temperature.

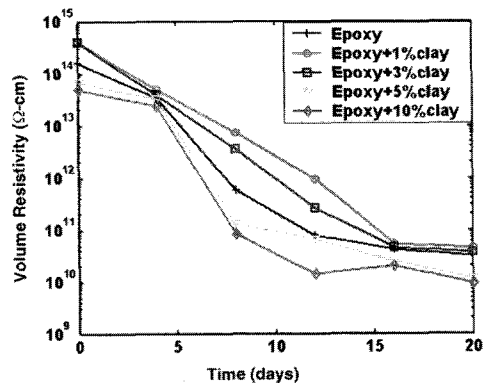


그림 21. Variation in Volume Resistivity of Epoxy Nano-composite Material Due to Water Ageing.

표 3. Tracking Performance of RTV, ATH Filled RTV and RTV Nanocomposite.

	Tracking Voltage	Speed of Conducting Solution(ml/min)	Endurance (min)	Maximum Erosion Depth(mm)
Virgin	2.5	0.15	180	3.9
40 wt%ATH	3.5	0.3	360	4.9
5 wt%LS	3.5	0.3	360	1.4

향을 나타내고 있다. 또한 그림 21에서는 상온상태의 물에서 에폭시 N.C의 체적저항의 변화를 나타내고 있다. 재료의 체적저항이 상당히 감소하는 것은 물에서 재료의 열화에 기인한 것으로 본다. 그 특성은 Nano-clay 함량에 관계없이 에폭시 N.C에서 같음을 알 수 있었다.

(5) Tracking Phenomena

트래킹 측정을 위한 시편제작은 3종류로 분리하였다. 그룹 1(Virgin Room Temperature Vulcanized Silicon Rubber 즉, RTV), 그룹 2(RTV Filled with 40 wt% ATH), 그룹 3(RTV with 5 wt% Layered Silicate Nanocomposite) 유기화 변경시킨 층상실리케이트를 층간 삽입하여 박리시켜 RTV에 분산시킨 N.C 시편으로 사용하여 측정하였다.

120 mm × 50 mm × 6 mm 크기를 갖는 시편이 표준트래킹 장치에 설치하였다. Virgin RTV와 RTV가 충전된 ATH와 비교 하였을 때 RTV N.C가 최대 침식깊이가 훨씬 작은 결과를 나타내었다. 실험에서 유전손실은 약간 증가하였고 그리고 비유전율과 체적전하밀도는 약간 감소되는 것으로 확인하였다. 그 결과를 요약하면 RTV/Layered Silicate N.C의 화염 지연이 높게 향상됨을 확인하였다. 나노층상실리케이트 필요한 양은 종래의 ATH 필러의 경우에 비하여 약 10분의 1 정도이었다. 가령 유전손실과 비유전율과 체적전하밀도는 나노필러 첨가 후 그대로 유지하고 있었다.

에 비해 소량의 분산 입자의 첨가만으로 열적, 기계적 성질 외에 전기적 절연특성 등이 우수한 신물질을 만들 수 있다는 점에서 향후 전력산업의 전력기기에 미치는 나노복합재료의 영향력은 크게 될 것이며, 핵심기술로 인식되고 있다. 또한 경제성을 고려할 때, 용융삽입법에 의해 기존의 압출 또는 사출과 같은 고분자 가공 기술의 적용이 가능하므로 상당히 유망한 분야로 판단된다. 그러나 현재로서는 층상 무기물의 가격이 아직 비싸고, 시장이 아직 성숙되어 있지 않으며 고분자 복합체의 경우 삽입 및 박리의 원인 및 메커니즘의 규명이 아직 미미한 상태이다. 특히 국내의 경우 전력산업의 분야의 적용시 극히 초보적인 단계에 있으며, 미국, 일본 등의 선진국에 비해 층상 실리케이트 및 점토광물의 구조와 특성의 이해 및 정제, 유기화 등의 기술이 열세에 있다. 따라서 물성이 우수한 고분자 나노복합체의 개발을 위해서는 저가의 층상 무기물의 제조기술 확보, 구조와 특성의 이해, 정제 및 유기화 기술, 삽입 및 박리 기술, 가공조건의 조절을 통한 분산 상태의 최적화 등의 기술 확보가 선행되어야 할 것이다. 본고에서는 층상 실리케이트 유기화 방법 및 나노 컴포지트 제조기술 등을 포함한 내용을 서술하였으며, 시편의 전기적, 기계적, 열화학 등의 각가지 특성을 정리하여 보았다. 본 연구가 좀 더 국내 나노복합체 연구 활성화에 기여하기를 기대하는 마음 크다 할 것이다.

3. 결 론

고분자 나노복합체는 기존의 무기 충전 / 보강제

참고 문헌

- [1] M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 6, 468(1994)

[2] T. Lan and T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 6, 2216(1994)

[3] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, Adv. Mater. 2, 545(1990)

[4] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, Chem. Mater., 1395(1992)

[5] T. Tanaka, G. C. Montanari, R. Mulhaupt, Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-Perspectives for Processing Technologies, Material Characteristics and Future Application", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, 2004

[6] 이재홍, 유영재, 최길영, "고분자나노복합체" NICE, Vol. 21, No. 3, 2003

[7] G. Chen, Y. Ma, Z. Qi, Scripta Mater. 44 (2001) 125.

[8] Maiti P, Yamada K, Okamoto M, Ueda K, Okamoto K. " New polylactide / layered silicate nanocomposites. Role of organo clay". Chem Mater, 2002; 14: 4654-61.

[9] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing Advanced Polymeric Materials Engineering", Prog. Polym. Sci. 28(2003) 1539-1641

[10] 박준욱, 안경현, 이승종, "전기장을 이용한 고분자 나노복합체의 미세구조", Polymer Science and Technology, Vol. 16, No. 2, 2005

[11] Vaia RA, Giannelis EP. "Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates". Macromolecules, 1997; 30: 7990-9.

[12] Alexandre M, Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", Mater Sci Engng R, 2000; 28: 1-63.

[13] Masahiro Kozako, Norikazu Fuse, Yoshimichi Ohki, Tatsuki Okamoto, Toshikatsu Tnaka, "Surface Degradation of Polyamide Nanocomposites Caused by Partial Discharge Using IEC(b) Electrodes", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 00, No. 00, pp. 833~839, 2004

[14] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid", J Mater Res, 1993; 8: 1185-9.

[15] T. Imai, Y. Hirano, H. Hirai, S. Kojima and T. Shimizu, "Preparation and Properties of Epoxy-

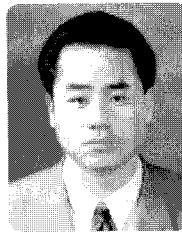
Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites", Conf. Rec. IEEE ISEL, pp. 379-383, 2002.

[16] R. Sarathi, R. K. Sahu, P. Rajeshkumar, "Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", Materials Science and Engineering A, Model MSA-21621, page 1~12, 2006.

[17] C. Zilg, D. Kaempfer, R. Mulhaupt, G. C. Montanari, IEEE Conference of Electrical Insulation Dielectric Phenomena (CEIDP), 2003, pp. 546~549

[18] J. K. Nelson, Y. Hu, IEEE Conference of Electrical Insulation Dielectric (CEIDP), 2003, pp. 719~722

저자약력



성명 : 박재준

◆ 학력

- 1985년
광운대 전기공학과 공학사
- 1997년
광운대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1993년
광운대 대학원 전기공학과 공학박사

◆ 경력

- 1997년 - 현재
중부대 전기전자공학과 교수
- 2006년 - 2007년
산업자원부 수력발전부분, 전기안전부분 국가전략과제 기획위원
- 현재
본 학회 총무이사