

여러종류의 Organoclay에 대한 에폭시-나노복합체의 열적, 유전특성에 관한 연구

Thermal, Dielectric Properties Characteristics of Epoxy-nanocomposites for Organoclay of Several Types

박재준^{1,a}
(Jae-Jun Park^{1,a})

Abstract

Nanostructured materials are attracting increased interest and application. Exciting perspectives may be offered by electrical insulation. Epoxy/Organoclay nanocomposites may find new and upgraded applications in the electrical industry, replacing conventional insulation to provide improved performances in electric power apparatus, e.g, high voltage motor/generator stator winding insulation, dry mold transformer, etc. In the paper work, the electrical and thermal properties of epoxy/organoclay nanocomposites materials were studied. The electrical insulation characteristics were analyzed through the permittivity characteristics. by analyzing the permittivity spectra, it was found that dielectric constant becomes smaller with increase frequency and becomes larger with increase temperature. This indicates restriction of molecular motion and strong bonds at the epoxy/organoclay nanocomposites. The morphology of nanocomposites obtained was examined using TEM and X-ray diffraction. It has been shown that the presence of polar groups leads to an increased gallery distance and partial exfoliation. Nevertheless, full exfoliation of clay platelets has not been achieved.

Key Words : Epoxy/organoclay nanocomposites, Dielectric constant, Nanoclay, TEM, XRD, DSC

1. 서 론

최근에 고분자/Organoclay Nanocomposites는 산업적 그리고 학문적으로 큰 관심을 갖게 되었다. 이유는 원형고분자(Virgin polymer) 또는 종래의 micro- and macro 복합체에 비교할 때 놀랄만한 성능향상을 가져오기 때문이다. 원래 고분자 Nanocomposites (이하, N.C 라 부른다)는 nano-filler의 소량과 함께한 고분자로서 정의된 것이다.

나이론-6/몬토릴로나이트(montmorillonite)N.C의 도요타 연구그룹에서부터 층상실리케이트 첨가량

이 매우 소량이지만 열적, 기계적 특성향상을 가져 오게 되었고, 층상실리케이트를 유기용매 사용 없이 제조하는 용융혼합법이 Vaia 등 여러 연구자들에 의해 알려져 왔다[1,2].

이와 같은 공업재료로서 고분자 N.C는, John Lewis의 Nanometric Dielectric 라는 연구[3]로부터 Tanaka씨의 연구에 이르기까지, 높은 Performance 을 갖는 유전과 전기적 절연재료 로 가능성이 높게 평가 되어졌다[4]. 이와같은 절연재료의 주요한 응용은 전력설비 절연시스템에 있다. 즉, 고압전동기 고정자권선(High Voltage Motor Stator Winding), 건식타입변압기(Dry Type Transformer), 회전기기(Rotating Machine)등이 동작동안 전기적 스트레스, 전류가 이동되는 도체에서 발생된 열, 기계적 스트레스는 전기기기의 기계적 운동으로부터 발생된 고전류/전동스트레스가 항상 노출되어 복합적인

1. 중부대학교 전기전자공학과
(충남 금산군 추부면 대학로 101)

a. Corresponding Author : jipark@joongbu.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 5. 19

심사완료 : 2008. 5. 22

열화가 일어나게 된다[5,6]. 본 연구에서는 이와같은 전기적, 기계적, 열적특성이 동시에 우수한 N.C를 개발하기 위해 고분자기반(에폭시수지)에 여러종류의 유기화된 크레이(Organoclay)를 이용한 N.C를 제조하여 구조적 특성인 TEM과 X-RD 분석 그리고 열적 특성으로 DSC분석, 전기적 특성으로 유전율특성 분석 결과를 나타내었다.

2. 실험

2.1 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. Epoxy Resin 특성 중 EEW(g/eq)는 184-190, Viscosity는 11,500-13,500 (cps at 25 °C), Specific Gravity는 1.17 (at 20 °C)의 범용적인 기본 수지를 사용하였다. HN-2200는 Cycloaliphatic Anhydride Hardener로서(분자식:C₉H₁₀O₃, MW:166, Hitachi Co. Ltd) 전기절연부분 (커패시터, 저항기, 자기코일, 변압기, 변류기, 부상, 에폭시 에자, 권선부분, 모터의 고정자권선절연)의 응용에서 광범위하게 이용된 것으로 진공 캐스팅 또는 합침이 비교적 고온에서 HN-2200의 손실이 없기 때문에 보이드 없는 몰드제품에서 사용된 경화제를 본 연구에서 사용하였다.

본 연구에 사용된 Nanoclay는 Southern Clay Products로부터 구입된 제품으로 Cloisite® 10A, 15A, 20A, 93A, 30B는 5종류를 사용하였으며, 천연의 몬모릴로나이트(montmorillonite:MMT)를 정제하여 4가 암모늄이온 이 MMT Clay 표면에 NA⁺로 치환시켜 이온교환작용(Ion exchange reaction)으로 생산된 제품이다. 예로서 Cloisite® 10A는 유기적으로 변성된 농도(organic modifier concentration : 2MBHT) 즉, 이온교환능력(CEC:125 meq/100 g)로서 dimethyl hydrogenated-tallow benzyl ammonium을 갖는다. CEC는 결정 격자(crystal lattice) 내의 이질 동상적 치환(isomorphous substitution)으로부터 유도된 층상실리케이트의 특성을 말한다. 다른 종류의 Nanoclay 15A, 20A, 93A, 30B는 표 1에 나타내었다.

2.2 나노복합체의 제조

DGEBA/Organoclay가 균일한 혼합(Homogeneous Mixtures)을 위해 수지를 90 °C로 예열하여 점도를

표 1. 유기화된 크레이의 종류 및 물성.

Table 1. Organoclay of several types and physics properties.

구분	10A	15A	20A	30B	93A
CEC (meq/100 g, Clay)	125	125	95	90	90
X-Ray Result d(A)	19.2	31.5	24.2	18.5	23.6
Organic Modifier	2MBHT	2MBHT	2MBHT	HT2EtOT	M2Ht

아주 낮게 하였고, Organoclay는 100 °C에서 10시간동안 내부에 존재하는 미량의 수분을 제거 하였고, 층상실리케이트 파우더를 중량 비 5 wt% 비율로 혼합 후, 그림 1의 "Planetary Centrifugal Mixer"를 이용하여 1차 교반(Mix) 탈포(Degas)과정을 12분/2000 rpm, 8분/2000 rpm으로 실시하여 삽입(intercalation) 과 박리(exfoliation)가 되도록 충분히 교반 시켰다[7].

고압절연물에 사용될 N.C 시편을 제작하기 위해서 에폭시수지와 경화제의 비율을 1:0.8로 혼합한 후 2차 교반과 탈포과정을 1차과정과 동일과정으로 다시 실시하였다. 완전히 탈포된 혼합물의 점도가 크게 떨어진 상태에서 예열된 금형(95 °C)으로 혼합물을 주입하였다. 금형에 주입된 혼합물의 기포제거를 위하여 3차 과정으로 진공탈포를 실시하였다. 진공오븐(1 torr)에서 몰드금형내의 기포를 충분히 제거한 후 고온 오븐에서 150 °C × 4시간30분 동안 경화하였다. 경화된 N.C는 초음파 세척 후 건조하여 다음과정의 실험을 실시하였다.

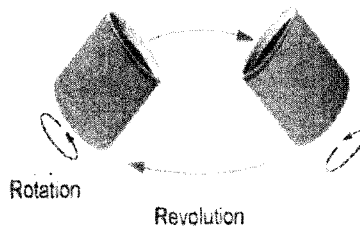


그림 1. 행성의 원심분리 혼합기.

Fig. 1. Planetary centrifugal mixer.

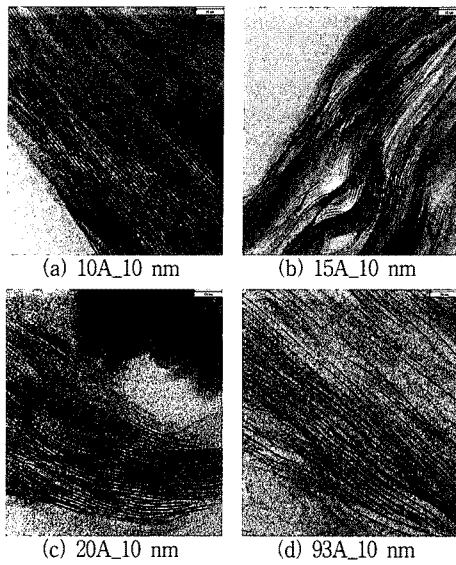


그림 2. 여러종류의 DGEBA/organoclay에 대한 TEM 영상.

Fig. 2. TEM Image for DGEBA/organoclay of several types.

3. 결과 및 검토

3.1 TEM

그림 2(a), (b), (c), (d)는 여러종류 Organoclay를 갖는 에폭시-나노복합재료 즉, Organoclay_10A, 15A, 20A, 93A의 TEM 영상을 나타낸 것이다. 각각의 영상에서 어두운 선들은 나노미터 실리케이트 판상의 단면을 나타낸 것으로 실리케이트 판상의 원형 파우더가 응집된 것이 분산되어있는 경우로 93A의 경우 약간 무질서한 경우를 나타내었고 또 다른 층상 실리케이트 들은 서류가 정리 된 것처럼 질서정연하게 되어있다. 유기화된 크레이 93A의 경우는 층과 층 사이 간격이 약 30 Å 정도로 다소 무질서하지만 대체로 책장처럼 정리된 듯 하며, 에폭시수지분자가 유기화된 크레이의 층간사이로 침투되어있다. 또한 10A의 경우 무질서한 경우는 볼 수가 없다. 질서정연하게 서류가 층간사이로 정렬된 듯하다. 층간사이 간격이 14.2 Å 정도로 나타내었다. 93A가 10A에 비하여 삽입과 박리가 더 잘 일어난 경우로 볼 수가 있다.

3.2 X-ray diffraction

그림 3은 유기화된 크레이 파우더의 X-RD 측정 결과를 나타낸 것이다. 표 1에서 제시된 여러 종류

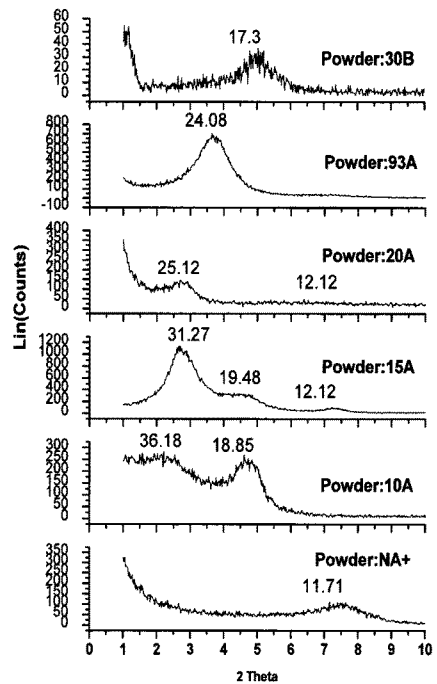


그림 3. 유기화된 크레이 원형파우더의 X-RD.

Fig. 3. X-RD of original organoclay powder.

의 원형층상실리케이트 파우더에 대한 d-spacing와 실측된 d-spacing가 유사한 결과를 갖고 있음을 확인 할 수 있었다. 원형파우더의 층과 층 사이 간격에 비하여 에폭시-나노복합재료에 대한 층간사이의 d-spacing가 증가된 경우를 볼 수 있다.

구체적으로 그림 3의 원형 파우더와 그림 4의 에폭시-나노복합재료 층간사이 간격을 비교하여 볼 때 10A는 12 Å, 15A는 1.15 Å, 20A는 5.83 Å, 93A는 회절피크가 잘 나타나지 않았다. 그렇지만 여기서 93A와 10A 경우의 증가율이 대체적으로 크게 나타났다. 이는 Organoclay 내 젤러리 내부로 에폭시분자가 삽입되어 박리된 구조로 볼 수 있다. 층간평면사이공간의 증가는 긴 알킬(long alkyl chain)을 갖는 ammonium에 cation의 교환에 기인되는 것으로 볼 수 있다[8]. 93A의 나노복합재료를 볼 때 넓은 각을 통하여 회절피크가 잘 나타나지 않았다. 그러나 그림 2의 TEM 측정결과를 살펴 볼 때 다른 나노복합재료에 비하여 박리가 잘 일어난 결과로 볼 수 있으며, 약간의 무질서한 경우가 회절각의 사라지는 원인으로 사료된다.

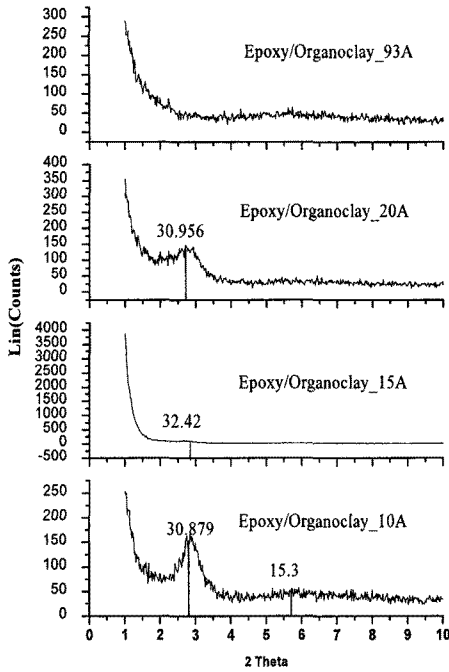


그림 4. 에폭시-유기화된 크레이의 나노복합재의 X-RD 결과.

Fig. 4. X-RD result of epoxy-organoclay nanocomposites.

이처럼 회전피크 손실은 종종 박리의 첫 번째 징후로 볼 수 있다. 이와 같이 유기화된 크레이 겔리리 표면으로 경화제와 에폭시수지의 침투로 팽윤된 것으로 층상실리케이트와의 호환성에 기인한 것으로 볼 수 있다.

3.3 DSC

그림 5에서는 에폭시-Organoclay 나노복합재의 유리전이온도 측정 결과를 나타내고 있다. 순수한 원형 에폭시수지에 비하여 에폭시-나노복합재의 특성은 고분자내 층상 실리케이트의 균질한 분산과 실리케이트 층간사이로 고분자수지의 삽입이 특성 향상에 기여하므로, 그림 5에서는 Virgin 수지에 비하여 10A는 11.2°, 15A는 8.8°, 20A는 8.2°, 93A는 3.7°도 그리고 30B는 원형수지와 거의 같은 결과를 얻을 수 있었다.

유리전이온도를 명확하게 정의하면, 에폭시 시스템에서 가교 정도의 측정으로 사용되어진다. 유리전이온도가 상온에서 존재하게 되면 고무처럼

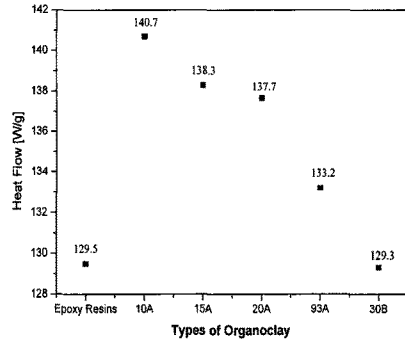


그림 5. Epoxy/organoclay nanocomposites의 DSC 특성.

Fig. 5. DSC characteristics of epoxy/organoclay nanocomposites.

항상 유연성을 유지하게 되며 열에 취약한 특성을 나타낸다. 그러나 고온에서 유리전이온도가 존재하게 되면 내부적으로 고분자 주 체인들이 강한 결합을 이루고 있어 열에 대한 저항성이 우수하다는 평가를 받는다. Tg값은 X-RD의 경우에서 d-spacing의 효과와는 관계가 없게 보인다. 이와 같이 유리전이온도는 기계적 강도, DMA특성, 그리고 고온에서의 전류특성에 영향을 주는 중요한 요소이다. Tg값이 순수 원형에폭시에 대해서 각기 다른 이유에 대해서 아직도 명확하지 않다. 분자량, 자유체적밀도, 에폭시와 Organoclay사이 계면의 접착[9], 다양한 이유를 가지고 있다.

3.4 유전특성

그림 6에서는 30 °C 측정온도에서 원형에폭시수지를 포함한 6가지 종류에 대한 에폭시-유기화된 크레이 나노복합재의 주파수변화에 따른 유전율 특성결과를 나타낸 것이다. 유전을 변화는 주파수 증가에 따라 감소되는 경향을 갖고 있다. 이는 Debye이론[10]의 유전율특성에 합치되는 경향을 나타내었다. 원형의 에폭시수지와 여러종류 나노복합재와 비교하여 볼 때 에폭시-유기화된_10A 나노복합재 경우가 모든 주파수 영역에서 원형보다 낮은 유전율을 나타내었다. 에폭시-유기화된_15A나노복합재 경우가 원형 및 다른 나노복합재에 비하여 높은 유전율을 기록하였다. 본 연구에서는 고압전동기 및 발전기 고장자 권선에는 전기적 스트레스 영향으로 120 Hz 공진상태주파수를 나타내었다[14]. 주파수 120 Hz에서 측정된

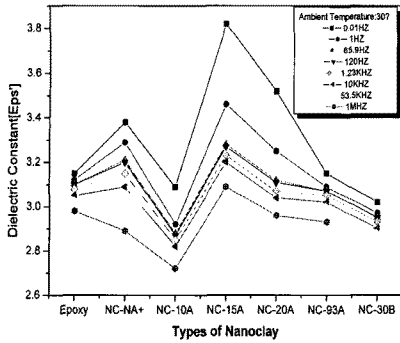


그림 6. Epoxy/organoclay nanocomposites 유전율 특성(Ambient Temp: 30 °C).

Fig. 6. Dielectric constant characteristics of epoxy/organoclay nanocomposites(Ambient Temp: 30 °C).

원형을 포함한 7가지 나노복합체의 30 °C에서 측정된 유전율 변화특성을 그림 6에서 나타내었다. 여러종류 나노복합체 중 10A의 경우가 가장 작은 유전율 값을 나타내었다. 에폭시-유기화된 클레이_10A 나노복합체 유전율의 원형에 비하여 정량적 감소는 다음과 같다. Cloisite@10A 나노복합체의 경우 2.87로서 원형에 비하여 0.5, 15A 나노복합체에 비하여 0.4, 20A 나노복합체에 비하여 0.24, 93A 나노복합체에 비하여 0.2, 30B 나노복합체에 비하여 0.08이 낮은 저유전율의 결과를 얻었다.

그림 7에서는 150 °C 온도 환경에서 측정된 유전율 값을 나타내고 있다. 30 °C에 비하여 상대적으로 유전율 값이 증가하였지만 30 °C와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 주파수 증가에 따라 유전율이 뚜렷이 감소되는 경향을 나타내고 있다. 에폭시-유기화된 클레이 나노복합체의 경우 고온에서도 우수한 유전특성을 나타내고 있음을 볼 수가 있다. 에폭시-유기화된 클레이_10A 나노복합체 경우와 원형에폭시수지의 유전율특성과 비교한 결과 측정주파수 120 Hz에서 30 °C의 경우 0.3감소(10.7 %감소) / 150 °C의 경우 0.68감소(15.6 %감소)하였다. 그리고 1 kHz에서는 30 °C의 경우 0.23(8 %)감소 / 150 °C의 경우 0.85 (23.4 %)감소되었다. 1 MHz의 경우 30 °C의 경우 0.26(9.5 %)감소 / 150 °C의 경우 0.41(13.5 %)감소를 가져오는 유전율특성이 우수한 나노복합체를 개발하였다.

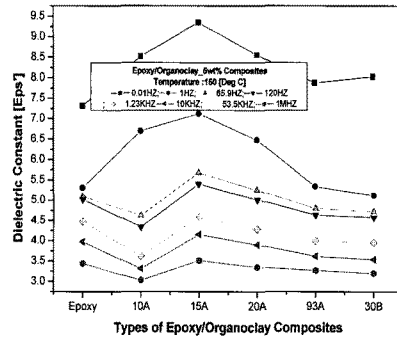


그림 7. Epoxy/organoclay composites 유전율 특성(Ambient Temp: 150 °C).

Fig. 7. Dielectric constant characteristics of epoxy/organoclay nanocomposites(Ambient Temp: 150 °C).

주파수 증가에 따른 유전율의 감소특성과 온도 증가에 따른 유전율의 증가특성은 Debye[10]이론에 일치한 경향을 나타내었다. 그러나 원형에폭시수지에 비하여 에폭시-유기화된 클레이 나노복합체의 경우 주파수 증가에 따라 유전율의 저유전특성을 크게 나타내었고, 온도증가에 따라 원형에폭시수지에 비하여 나노복합체의 경우 저유전특성이 크게 나타난 경우는 다음과 같다.

나노복합체에서는 고분자체인의 이동도 제한으로 유전율 특성이 향상 즉, 저유전 특성을 나타내고있다[11]. 온도증가는 에폭시내 가교망의 이동도 증가를 가져온다. 그 결과 에폭시 수지 내 이온은 전기적 전하 캐리어로 작용, 높은 온도에서 눈에 띄게 유전율 향상을 가져온다[12]. 그러나 나노복합체의 경우 원형에 비하여 상대적으로 낮은 이동도의 결과로서 저유전율을 나타내었다. bulk 유전율의 증가원인, 에폭시-나노복합체 시스템에서 충전사이 거리는 온도와 함께 증가한다. 이유는 매트릭스 수지의 체적의 팽창과 그리고 고분자체인의 측쇄와 나노충사이 gallery 높이 와 분자상호작용이 유리한 나노 구조화 된 모폴로지의 벌크 유전율을 증가시킨다[13].

4. 결론

고압회전기 및 건식용 물딩변압기 절연시스템개발을 위한 연구로서 Epoxy/Organoclay Nanocomposites

여러종류의 Nanoclay 원형에폭시, 10A, 15A, 20A, 93A, 30B 7가지 종류 N.C의 구조적, 열적, 전기적 유전율특성 연구결과로서 다음을 얻을 수 있었다.

DSC특성으로서 에폭시-유기화 된 크레이 10A 나노복합체의 경우 가장 높은 유리전이 온도를 나타내었고, 열적특성이 양호한 즉, 원형수지에 비하여 11.2 °C높은 결과를 얻을 수 있었다. Tg의 경우 에폭시-층상실리케이트 사이 d-spacing에 깊은 관계를 찾을 수 없었다.

유전특성에서 주파수 증가에따라 유전율의 감소를 온도증가에 따라 유전율의 증가를 나타내는 Debye이론에 합치되고, 원형에폭시수지에 비하여 에폭시/유기화된 크레이 나노복합체의 경우 고온특성에서 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

구조적특성으로 X-RD의 결과 분산피크를 나타내지 않지만 d-spacing의 경우 여러종류의 유기화된 클레이에서 가장 큰 층간간격을 갖고, 여러종류의 클레이에서 일정규칙적인 정돈된 자료처럼 구조적 특성을 TEM을 통하여 보완적 정보를 얻을 수 있어 비교할 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] A. Usuki, Y. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, Vol. 8, p. 1179, 1993.

[2] R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. Nguyen, and J. Lichtenhan, "Polymer layered-silicate nanocomposites as high performance ablative materials", *Appl. Clay. Sci.*, Vol. 15, p. 67, 1999.

[3] T. J. Lewis, "Interfaces: nanometricdielectric", *J. phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 202, 2005.

[4] T. Tanaka, "Dielectric nanocomposites with insulating properties", *IEEE Transaction on*

Dielectric and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 5, p. 914, 2005.

[5] R. Sarathi, R. K. Sahu, and P. Rajeshkymar, "Understanding the thermal mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, No. 445-446 p. 567, 2007.

[6] 박재준, "에폭시/유기적으로 변경된 층상실리케이트가 충전된 나노복합체의 유전특성", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 2호, p. 188, 2008.

[7] Saeed S.-S., Akbar A. K., and Domagoj B., "An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge", *Science Direct*, p. 102, 2007.

[8] C. Chen, M. Khobaiib, and D. Curliss, "Epoxy layered-silicate nanocomposites", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, p. 376, 2003.

[9] J. M. Brown, D. Curlss, and R. A. Vaia, "Thermoset-layeredsilicate nanocomposites quaternary ammonium MMT with primary diamine cured epoxies", *Chem. Mater.*, Vol. 12, p. 3376, 2000.

[10] 電氣學會, "誘電體現象論", 社團法人 電氣學會, 昭和48年.

[11] T. Imai, Y. Hirano, H. Hirai, S. Kojima, and T. Shimizu, "Preparation and Properties of Epoxy-organically Modified Layered silicate Nanocomposites", *IEEE ISEI*, p. 379, 2002.

[12] M. F. Fr. Hette, M. L. Trudeau, H. D. Alamdari, and S. Boily, "Introductory remarks on nanodielectris", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 11, p. 808, 2004.

[13] E. P. M. Williams, J. C. Seferis, C. L. Wittman, G. A. Parker, J. H. Lee, and J. D. Nam, "Dielectric nanocapacitnace effect of thermoset polymeric matrix nanocomposites", *Letter, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, p. 1, 2003.

[14] 김희수, 배용재, 이두영, 김연환, 이현, "발전기 운전 에 따른 고정자 권선의 진동 특성 변화", *한국소음진동공학회 2006춘계학술대회논문집*, p. 1029, 2006.