

초전도 변압기용 turn간 절연재료용 Polyimide Nanocomposite의 제조 및 전기적 특성 연구

*박영욱, *이동성, **김상현

*경상대학교 공과대학 응용화학공학부, **경상대학교 공과대학 전기전자공학부

A Study on the Fabrication and Electrical Characteristics of Polyimide Nanocomposite as an Insulator between Turns of Superconducting Transformer

*Young-Wook Park, *Dong-Sung Lee, **Sang-Hyun Kim,

*Division of Applied Chemical Engineering, Gyeongsang National University

**Division of Electrical and Electronic Engineering, Gyeongsang National University

ywpark@nongae.gsnu.ac.kr

shkim@nongae.gsnu.ac.kr

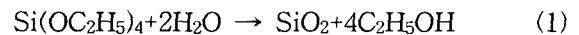
Abstract - Polyimide-epoxysilane (coupling agent) composites were reacted with oligomeric PDMS, a condensation product of difunctional silane, by a sol-gel process and were then dried into films. And then, the surface, mechanical, and electric properties were measured. The study showed that PDMS existed in the polyimide matrix by the use of FT-IR. In the mechanical properties, the maximum elongation and toughness was increased in the polyimide with silane-groups. But the maximum tensile strength was slightly decreased. And the intensive dispersion of the silane-groups on the surface of polyimide was ascertained through XPS measurement. In the electric properties, AC break down voltage was increased by increasing the amount of difunctional silane. This experiment showed that PDMS added polyimide had better mechanical and electric properties than classical materials.

1. 서 론

Sol-gel 공정[1-6]은 액상에서 유기금속 화합물을 가수분해 시켜 세라믹 형태의 물질을 만들어 내며 대량 생산이 가능하다. 대부분의 경우 입자가 분산된 sol을 만들고, 중간과정에서 이 입자들이 응집된 gel이 된 후, 마지막에는 ceramic이 생성된다. 이 방법이 기존의 세라믹 분야에서 많이 사용되어 온 분말-혼합물 용융법 보다 낮은 온도에서 분자 수준의 혼합에 의해 수용액상에서 혼합시킬 수 있는 장점을 살려 고 순도의 실리카를 합성하는 새로운 방법이기도 하지만 우수한 화학적 균일성과 유동성, 그리고 gel화 특성 및 gel의 높은 반응성 등을 이용함으로써 다른 공법들과 비교하여 다양한 종류의 ceramic filler,

fiber, ceramic coating 등에 응용되고 있다.

Sol-gel 공정에서 가장 중요한 반응은 TEOS (tetraethyl orthosilicate)의 산 또는 염기 촉매에 의한 가수분해 반응으로 식(1)에 나타내었다.



Polyimide는 기계적 물성, 열적 안정성, 접착성, 내수성, 유전율 상수 등이 중요시되는 circuit-printing films과 semiconductor coating materials로 사용되는 micro-electron 산업에서 두드러지게 응용되어 왔다[3]. 본 연구에서는 기존의 sol-gel 공정을 응용하여 저온 경화를 통한 toughness가 향상된 polyimide를 제조하였다. 2관능성 silane기인 dimethyldiethoxysilane을 사용하여 고분자 (polyimide) matrix속에 고무상인 polydimethylsiloxane [PDMS]을 nanoparticle로 분산시켜 polyimide의 toughening을 증가시키는 것이 주목적이라 할 수 있는데, 이는 sol-gel 공정을 ceramic에서 고무 분야까지의 확장을 의미하며, 고분자의 새로운 toughening 방법이라 할 수 있겠다. 이와 같은 sol-gel 공정으로 제조된 유기-무기 혼성 복합재료는 두 물질 모두 전기 절연성이 우수하므로 고급 절연재료로 많이 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험

2.1. Polyimide-coupling agent의 합성

500 ml의 삼각 플라스크에 polyimide 20g과 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane을 소량(0.2g) 첨가한 후, 60 °C의 vacuum oven에서 24 시간 동안 건조시켰다. 용매인 anhydrous DMAc 200 ml를 플라스크에 넣고, 50 °C에서 4 시간 동안 polyimide를 질소 기류하에서 용해시킨 후, 실온에서 냉각한 다음, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane을 첨가했다. Polyimide-

epoxysilane 반응물이 들어있는 플라스크를 50~60 °C에서 3일 동안 교반하면서 반응시켰다.

2.2. Imide-silane의 혼성 film 제조

Polyimide-epoxysilane 반응물에 선택된 양의 diethoxydimethylsilane을 첨가한 후, 가수분해와 축합반응을 시키기 위해 DMAc에 용해시킨 diethylamine과 물을 계산된 양만큼 첨가했다. 그리고, 반응을 촉진시키기 위해 tin(II) 2-ethylhexanoate를 소량 첨가했다. 이 혼합물이 담겨 있는 viel 병을 60 °C 의 shaking water bath에서 12 시간 동안 유지한 후, Teflon mold에 붓고, 80 °C 의 vacuum drying oven에서 24 시간 동안 건조하여 imide-silane의 혼성 film을 제조하였다.

2.3 복합물의 특성과 사용 기기

(1) **FT-IR** Bruker IFS-66 을 이용하여 화학적 분석을 하였는데, 측정을 위해 시료를 얇은 필름으로 제조해서 사용하였다.

(2) **UTM** Lloyd사의 Universal Testing Machine 을 사용하여 기계적 물성 측정을 하였다. 측정속도는 5 mm/min, Gauge length는 25 mm, 시편치수는 40×5×0.2 mm 로 하였다.

(3) **XPS [ESCA]** 표면 분석을 위해서 VG Microtech ESCA-2000 을 사용하여 wide scanning과 수직분포 분석 (depth profiling)을 하였다. 수직분포 분석 (depth profiling)은 고분자 고체 시료표면에 에너지가 큰 불활성 기체로부터 발생시킨 양이온 (Ar⁺)을 충돌시킴으로써 시료 표면을 분당 수 Å씩 깎아내면서 수천 Å까지의 깊이에 따른 조성 변화와 화학적 상태를 분석할 수 있다. 본 연구에서는 wide scanning을 통한 원소의 정성분석과 ion sputtering time에 따른 표면에서의 원소 함량 변화를 통한 상대적 정량 분석을 하였다.

(4) **전기적 특성 측정** 고분자 시료의 양면에 Al을 증착하여 전극을 작성하고, 특수 제작된 시료 홀더에 장착한 후, 액체 질소에 침적시켜 교류 전압을 인가하여 절연 파괴 특성을 조사하였다.

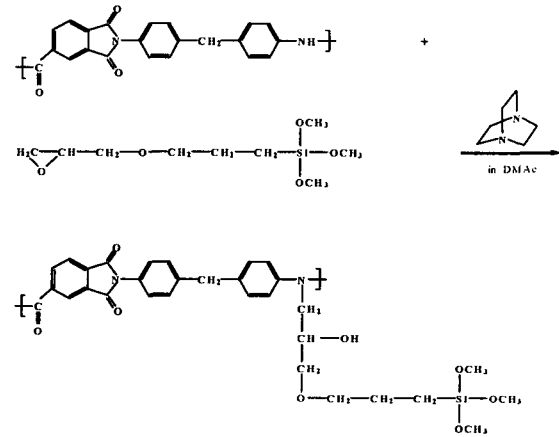
3. 실험결과 및 고찰

3.1. IR 측정

Scheme 1.은 polyimide와 epoxysilane 간의 반응을 나타낸 것이다. Epoxy기는 polyimide 속에 있는 alcohol, amine, acid, amide 등과 반응한다. tertiary amine이 촉매로 사용되는데, 여기서는 triethylene diamine이 사용되었다.

Fig. 1. 의 (a)는 polyimide-epoxysilane composite 자체 축합물의 구조를 나타낸 것인데, silane기가 가교제 역할을 하고 polyimide가 grafting된 구조를 하고 있으며, 소량의 미반응alcohol 이나 alkoxy 기가 존재한다. (b)는 polyimide-epoxysilane composite에 DEDMS의 축합물인 oligomeric PDMS를 첨가한 경우

를 나타낸 것이다. (b)는 (a)의 구조에 PDMS가 양 말단에 결합한 경우, 한쪽만 결합한 경우, 그리고 결합하지 않은 3가지 경우가 공존한다.



Scheme 1. Synthesis of polyimide with epoxysilane coupling agent

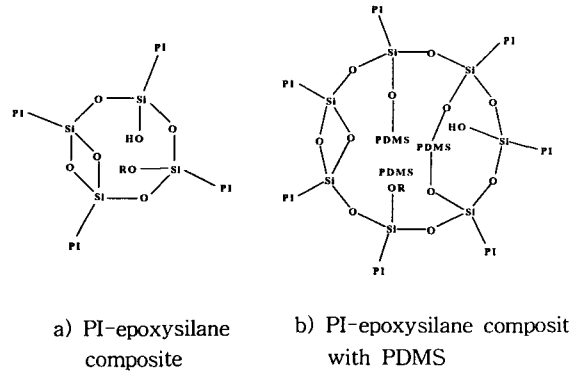


Fig. 1. The condensed product polyimide-epoxysilane

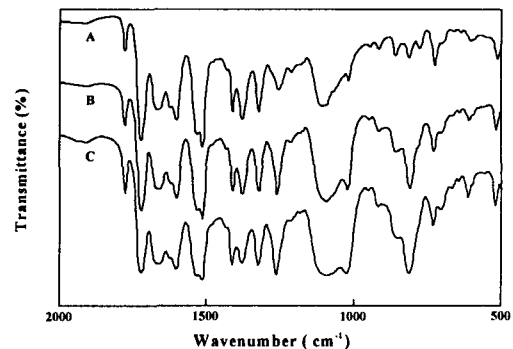


Fig. 2. FT-IR spectra of polyimide-epoxysilane(30 mol%) composite with various PDMS contents : A (0wt%), B (20wt%), C (40wt%)

Fig. 2.는 difunctional silane을 축합 시켜 만든 oligomeric PDMS의 함량 변화에 따른 IR spectra의 변화를 나타낸 것인데, 각각의 spectrum을 통해 epoxy기와 polyimide의 반응이 잘 일어났음 과 difunctional silane의 축합물이 존재함을 알 수 있었다. Si-O-Si 신축진동 peak가 C-O-C 신축진동 peak와 같이 나타

나 있으며, PDMS 함량 증가에 따라 흡수 peak가 커졌는데, 이것은 PDMS 함량 증가에 의한 Si-O-Si 함량이 증가했기 때문이다.

3.2. 기계적 물성 측정

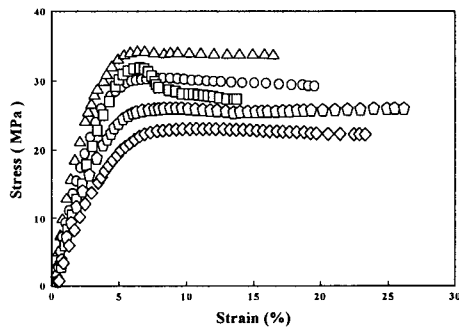


Fig. 3. Strain-stress curves for polyimide-epoxysilane(30 mol%) composites with various PDMS contents: (□)0, (△)10, (○)20, (◇)30, (◇)40 wt%

Fig. 3. 은 30 mol%의 epoxysilane과 반응한 polyimide에 diethoxy-dimethylsilane (difunctional silane)의 축합 생성물인 oligomeric PDMS 함량에 다양한 변화를 준 stress-strain curve이다. PDMS를 조금씩 증가 시켰을 때 처음에는 maximum tensile strength가 조금씩 증가하다가 결국에는 서서히 감소함을 알 수 있었다.

Maximum elongation과 toughness는 PDMS의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 그러나 40 wt%를 첨가했을 때는 약간의 감소가 나타났는데, 이는 coupling agent의 함량에 비해 너무 과도한 PDMS가 첨가되어 polyimide와 제대로 결합하지 못하고 많은 양의 상 분리가 일어났기 때문으로 생각된다.

3.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 측정

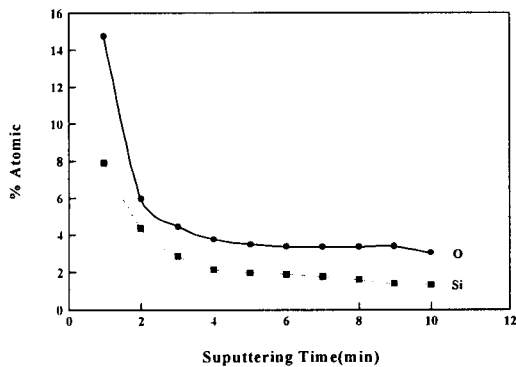


Fig. 4. The spectra of XPS for polyimide-epoxysilane (5 mol%) composite with 10 wt%-PDMS content

Fig. 4.는 O와 Si의 sputtering time에 대한

% atomic을 나타낸 것인데, 두 원소는 시간의 증가에 따라 점점 감소됨을 나타냈다. Siloxane을 함유한 polyimide의 경우, 좋은 내수성과 내마모성을 가지고, 금속과의 좋은 접착성이 있을 뿐만 아니라 표면산화 시 siloxane의 산화에 의해 생성된 organosilicate(세라믹)가 내부를 보호해주는 것으로 알려졌는데, 이는 본 연구의 결과와 일치하는 것으로서 표면장력이 낮은 siloxane이 표면으로 석출되어 위와 같이 좋은 표면 성질을 가진 것으로 설명 할 수 있다.

3.4. 전기적 특성 측정

Table. 1 은 30 mol%의 epoxysilane과 반응한 polyimide에 difunctional silane의 축합 생성물인 oligomeric PDMS 함량에 다양한 변화를 주어 교류 파괴 전압을 측정한 것이다. PDMS의 함량이 증가할수록 교류 파괴 전압 값이 증가하였고, 30 wt%의 PDMS가 첨가된 시료에서 최고값을 나타내었는데, 이는 전기 절연성이 좋은 PDMS의 함량이 많아져서 절연 파괴 특성을 더욱더 좋게 만들기 때문으로 사료된다.

Table 1. The measurement of AC break down voltage for polyimide- epoxysilane (30 mol%) composites with various PDMS contents

	파괴 전압 (KV)	두께 (mm)	파괴 전계 (KV/mm)
P130-00	13.60	0.33	41.21
P130-10	13.50	0.30	45.00
P130-20	9.20	0.12	73.67
P130-30	9.70	0.12	80.83

4. 결 론

Polyimide와 epoxysilane(coupling agent)을 반응시켜 silane기를 가진 polyimide를 합성하고, difunctional silane을 축합시켜 만든 oligomeric PDMS와의 복합재료를 만들었다. FT-IR로 이들 반응이 잘 진행되었음을 확인했다. Coupling agent의 첨가로 인해 polyimide는 difunctional silane을 축합 시켜서 만든 oligomeric PDMS와의 결합력을 증가시킬 수 있었다. 일정량의 epoxysilane을 첨가한 polyimide에 oligomeric PDMS를 증가시키면 maximum tensile strength는 다소 감소하나, maximum elongation 과 toughness는 크게 증가되었다. XPS 결과를 보면 Si-O기가 표면에 집중적으로 분포되어 있었는데 이것은 소량의 silicone의 첨가로 표면 성질을 엄청나게 바꿀 수 있음을 의미하고, 전자 정보 통신 등의 응용에 필요한 여러 가지 성질 (내수성, 접착성, 내마모성, 내화학적 등)을 가진 물질을 만들 수 있음을

의미한다. 전기적 성질로 교류 파괴 전압을 측정하였는데, PDMS 첨가량에 따라 파괴 전압이 많이 증가하는 경향을 보였으며, 30 wt% PDMS 첨가의 경우 교류 파괴 전압이 81 KV/mm로 나타났다. 본 실험에서 사용된 재료들은 silane의 축합에 의해 상온 경화시킨 것으로 기존의 imide 화에 의한 고온 경화의 문제점을 해결 할 수 있는 획기적인 방법이라 생각되며, 아울러 polyimide의 단점인 낮은 toughness를 개량할 수 있는 새로운 방법이다.

본 연구는 경상대학교 공학연구원 연구 장려금의 부분적 지원과 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발사업단의 연구 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. E. Mark, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **3**, 307-326, (1996).
- [2] Y. W. Park, J. E. Mark, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 665-670, (2000).
- [3] Atsushi Morikawa, Yoshitake Iyoku, Masa-aki Kakimoto, and Yoshio Imai, *J. Mater. Chem.*, **2**(7), 679-690, (1992).
- [4] Zahour Ahmad, M. I. Sarwar, and James E. Mark, *J. Mater. Chem.*, **7**(2), 259-263, (1997).
- [5] Y. W. Park and J. E. Mark, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **39**(5), 875-885, (2000).
- [6] J. O. Park, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**(3), 261-268, (1997).