

Epoxy/Organoclay_93A 나노복합재료 기계적, 전기적 특성연구

박재준, 조희수, 조성민, 황병준
 중부대학교 전기전자공학과

Mechanical, Electrical Characteristics of Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites according to Power Ultrasonic Application Time

Jae-Jun Park, Hee-Su Cho, Sung-Min Cho, Hwang Byung-Joon
 Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University

Abstract - 분산능력은 나노복합재료의 제반적인 물성에 큰 영향을 준다. 그러나 유기용매를 사용한 분산능력은 전기적 절연특성에 불순물케리어로 작용되는 경우가 있어 오히려 절연성능 즉, 결합이 약하게 작용되는 결과를 가져오게 된다 이런 이유로 물리적인 분산법인 강력초음파법을 이용하여 Epoxy/Organoclay_93A 나노복합재료를 제조하였다. 최적의 초음파 적용시간을 연구하기위해 강력초음파를 15,30,60,120분 각각에 대해 적용하였다. 적용시간은 기계적,전기적인 물성에 독립적인 특성을 나타내었다. 그러나 전반적인 물성의 비교에서 최적의 초음파 적용시간 60분의 경우가 가장 양호한 결과를 얻었다. 기계적, 전기적인 물성에서 1차경화반으로 측정자료로 최적의 2차 경화를 가져가하면 더욱 높은 물성을 가져오게 될 것이다.

1. 서 론

에폭시 나노복합재료의 분산능력 즉, 나노적분산인 Intercalate 과 exfoliate를 높여 향상된 고전압절연재료(High voltage Insulation Materials)개발을 위해 사용된 고분자 합성법으로 최근 용융혼합법(Melting Mix Method)이 각광을 받고 있다. 유기용매를 이용한 분산법이 환경 친화적이지 못하고 유기용매가 완전하게 제거되기 위해서는 어려움이 있다. 연구를 고압전동기 고장자권선의 절연 및 고압 물딩용 절연재료개발에 있어서 기계적인 것보다는 전기적인 특성이 우선적으로 중요하게 다룰 수밖에 없기에 유기용매를 이용한 분산은 억제하여야 한다고 생각된다. 이런 이유로 강력초음파를 이용한 나노복합재료 분산기법의 개발은 타당하고 합리적인 방법이라 생각된다.

보편적으로 강력초음파법은 전형적으로 block 또는 graft 혼성중합체(copolymer), 시스템에 화학적 방법을 적용하여 화학반응을 유도, 두 상의 혼합으로 고분자계면의 변경을 통하여 얻을 수 있고, block copolymer의 추가는 도메인크기와 계면장력을 줄이고자 하는 것이다[1-2]. 또한 고분자용액이 강력한 세기의 초음파방사를 받게 되면, 고분자 쇄 및 고분자 주쇄의 절단이 일어나고 그리고 결과적으로 분자량이 감소하게 되는 것을 관찰할 수 있었다 [3]. 이런 장점과 단점이 있기에 초음파세기와 초음파적용시간은 매우 중요한 것으로 생각된다. 이런 이유로 본 연구에서는 분산기법으로 강력초음파를 선택하여, 초음파적용시간과 분산관계를 여러 가지 측정된 자료 즉, 기계적, 전기적특성 연구를 실시하였다.

2. 본 론

2.1 Materials and Preparation of Nanocomposites

2.1.1 Materials

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) 전기절연부분의 응용에서 광범위하게 이용된 것으로 Vacuum casting 또는 Impregnation이 비교적 고온에서 HN-2200의 손실이 없기 때문에 보이드 없는 몰드제품에서 사용된 경화제를 본 연구에서 사용하였다.

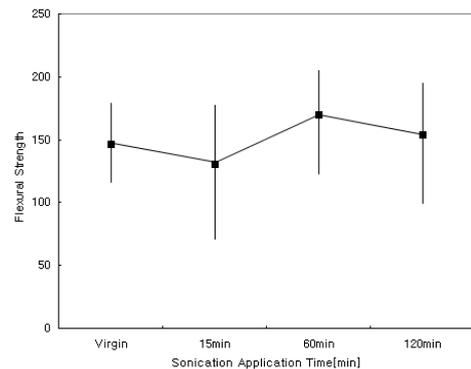
본 연구에 사용된 Nanoclay는 Southern Clay Products로부터 구입된 제품으로 Cloisite® 93A를 사용하였으며, 천연의 몬모릴로나이트(montmorillonite:MMT)를 정제하여 Quaternary

ammonium cations이 MMT Clay 표면에 NA⁺로 치환시켜 이온 교환작용(Ion exchange reaction)으로 생산된 제품이다.

2.1.2 Preparation of Nanocomposites

DGEBA / Organoclay (M2Ht:93A, Dihydrogenatedtallow, Temary Ammonium) 나노복합재료, Southern Clay Products로부터 구입된 제품인 Cloisite®93A(이하 Organoclay_93A)을 균일한 혼합(Homogeneous Mixtures)위해 에폭시수지를 100°C에서 30분 동안 예열하여 점도를 아주 낮게 하였고, Nanoclay는 100°C에서 10시간동안 내부에 존재하는 미량의 수분을 제거 후 Nanoclay Powder를 중량 비 5wt%의 비율로 혼합 후, Power Ultrasonic을 4가지의 시간을 분류하였다. 15분, 30분, 60분, 120분으로 초음파 시간을 조절 하였다. 초음파적용 시간이 증가할수록 점도는 크게 증가하여 층상실리케이트 내로 에폭시분자가 삽입 즉, intercalate 와 exfoliate 되는 과정을 확인 하였다. 초음파 적용 후 1차 교반/탈포 과정으로 그림 1의 “Planetary Centrifugal Mixer”를 이용하여 12분/2000rpm, 8분/2000rpm으로 실시하여 양호한 분산체를 얻을 수 있었다. 고압절연물에 사용될 Nanocomposites시편을 제작하기위해서 Epoxy Resins와 Hardener의 비율을 1:0.8로 혼합한 후 2차 교반/탈포 과정을 1차 과정과 동일하게 적용되었다. 완전히 탈포된 혼합물의 점도가 크게 떨어진 상태에서 예열된 금형(95°C)으로 혼합물을 주입하였다. 금형에 주입된 혼합물의 기포 제거를 위하여 3차 과정으로 진공 탈포 기에서 진공탈포를 실시하였다. 진공오븐(1 torr)에서 몰드금형내의 기포를 충분히 제거한 후 고온 오븐에서 150°C × 2 시간 동안 경화하여 실험샘플로 사용하였다.

2.2 Flexural Strength

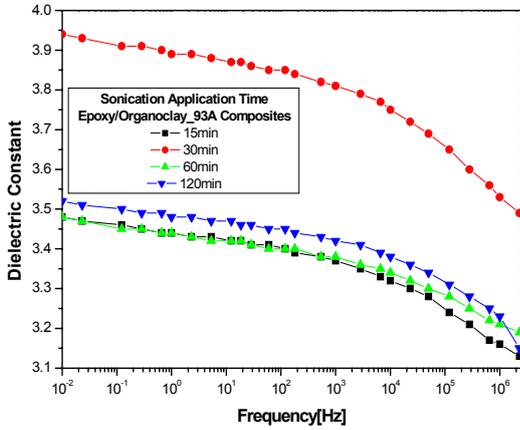


〈그림 1〉 Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites의 Ultrasonic Application Time에 대한 Flexural Strength 특성

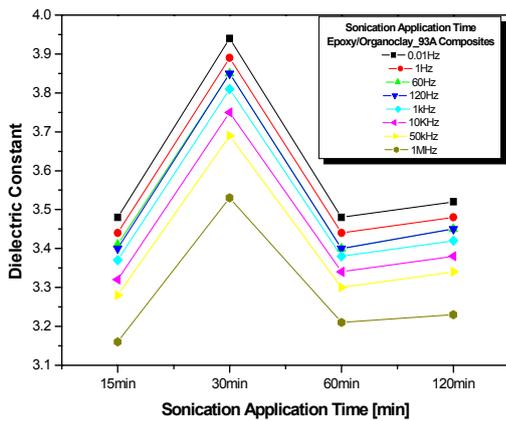
그림1은 Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites 초음파 적용시간의 최적시간을 찾기 위해 실험한 결과를 나타낸 굴곡강도의 결과이다. 본 연구는 열경화성 플라스틱 일반실험방법인 JIS K 6911에 근거하여 샘플을 제작하였다. 시편의 길이는 80mm, 두께는 4±0.2mm, 폭은 10±0.5mm의 금형을 제작 150°C×2Hr의 경화 조건에서 제조된 나노복합재료 굴곡강도 실험을 실시하였다. 측정 자료는 20샘플수를 기준으로 상위10%,하위 10%를 제거한 경우 평균한 값을 나타낸 결과이다. 그림1의 결과에서 초음파 적용 15분의 경우는 원형에폭시 굴곡강도 보다 낮은 결과를 나타내었고, 60분 및 120분에서는 향상된 결과이다. 초음파 적용 60분에

서는 원형에 비하여 16% 증가된 결과이고, 120분 초음파적용 시 4%의 증가를 나타내었다. 그 결과 60분의 결과가 양호한 것으로 나타났다. 굴곡강도에 대한 연구는 층상실리케이트 내 박리의 영향이 지배적으로 작용하는 것으로 사료 되며, 가교도 [4] 뿐만 아니라 층상실리케이트 배향이나, 입자의 응집[5] 등이 재료의 굴곡강도 특성을 저하시키다.

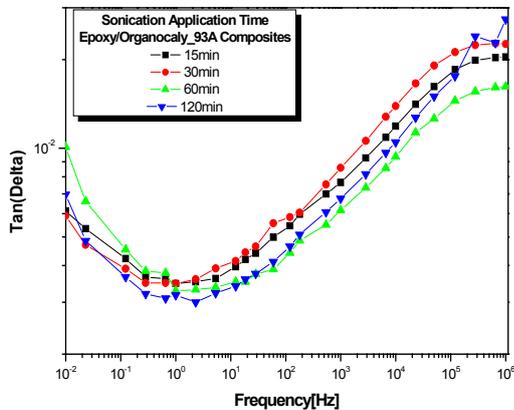
2.3 유전율 및 유전손실



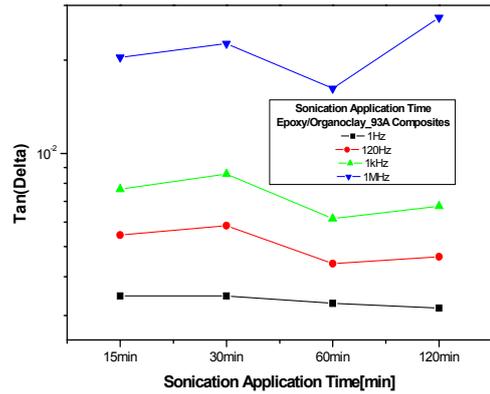
(a) 유전율_주파수의존성



(b) 유전율_초음파 적용시간



(c) 유전손실_주파수 의존성



(d) 유전손실_초음파 적용시간

<그림 2> Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites의 Ultrasonic Application Time에 대한 Dielectric Properties 특성 [30℃]

그림2에서는 에폭시 나노복합체의 분산능력 즉, 삽입과 박리를 높여 향상된 절연재료 개발을 위해 사용된 고분자 혼합의 합성 방법으로 최근 각광을 받고 있는 강력초음파법을 이용한 나노복합체를 개발하기 위해 Epoxy/Organoclay_93A_5wt%에 초음파 적용시간의 최적 점을 얻기 위해 유전특성을 측정된 결과이다. 연구의 결과에서 보여준 바대로 4개의 적용시간에서 제조된 샘플에 대한 유전율과 유전손실 측정결과를 나타내었다. 그림 2(a),(b)는 유전율의 특성을 나타낸 것으로 20kHz까지는 완만한 유전율의 감소를 나타내었다. 이후는 감소폭이 크게 감소하는 유전율 특성을 나타내었다. 초음파 적용시간에 대한 유전율 특성은 30분 초음파 적용의 경우가 가장 큰 유전율을 나타내었고, 다음 120분 적용시간이 15분과 60분의 적용시간에 대한 유전율 크기가 거의 같은 크기로서 가장 작은 유전율의 결과를 얻었다. 그림 2(c)(d) 유전손실 특성을 나타내었다. 0.01Hz~ 1Hz범위의 저주파에서는 유전손실이 감소되는 경향을 나타내었고, 이후 유전손실 값은 증가되는 경향이다. 전반적으로 극 저주파에서는 감소되는 경향으로 주파수 증가와 함께 다시 증가되어 1MHz근방에서 유전손실 피크를 나타내었다. 초음파적용시간에 대한 유전손실특성으로 1Hz이상의 주파수에서는 60분 적용시간이 가장 작은 유전손실을 나타내었다.

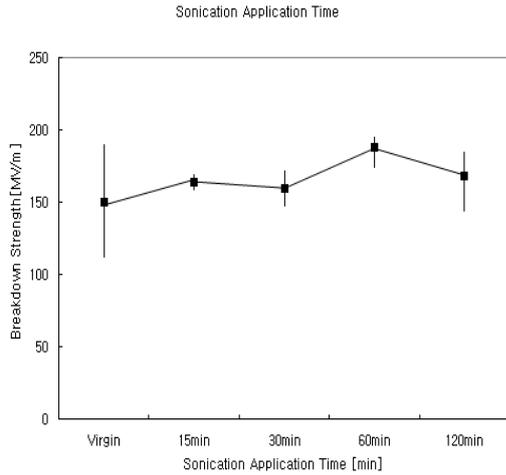
이상의 초음파 적용시간에 대한 유전특성의 검토 결과 5wt% 충전 함량과 150℃×2hr의 1차 경화조건 만으로 제조된 나노복합체를 본 실험에서 연구한 것이다. 결과로부터 유전특성에서 초음파의 최적시간은 15분이 유전율과 유전손실에서 가장 양호한 결과를 얻었다. 그러나 60분 적용시간도 거의 같은 값으로 볼 수 있다.

<표 1> 초음파 적용시간에 대한 유전율과 유전손실 자료

초음파 적용시간	Permittivity(30℃)		
	1Hz	120Hz	1MHz
15min	3.44	3.4	3.16
30min	3.89	3.85	3.53
60min	3.44	3.4	3.21
120min	3.48	3.45	3.23

초음파 적용시간	Tan(Delta)(30℃)		
	1Hz	120Hz	1MHz
15min	0.00347	0.00766	0.0204
30min	0.00328	0.00858	0.0226
60min	0.00441	0.0162	
120min	0.00317	0.00675	0.0274

2.4 Breakdown Strength



〈그림3〉 Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites의 Ultrasonic Application Time에 대한 교류 Dielectric Breakdown Strength 특성

그림3에서는 Epoxy/Organoclay_93A Nanocomposites의 초음파 적용시간에 대한 교류절연과파 특성을 나타내고 있다. 전기적 절연과파특성은 무엇보다 유전체의 절연성능을 측정하는데 중요한 파라미터이다. 이유는 절연과파는 전력설비에 있어서 치명적 고장의 원인이 되기 때문이다. 연구에 사용되는 측정 샘플의 두께는 200[μm] 정도 오목한 반구형 요철로 샘플을 제작하였다. 이는 연면방전을 방지하기 위해 고안한 샘플로 과파가 잘 이루어질 수 있도록 제작하였다. 인가전압은 교류 400kV까지 발생 가능한 고전압 발생장치를 사용하였으며, 1kV/s로 승압하여 과파에 이를 때까지 승압하였다. 측정함량에 대한 샘플 수는 10~15개 실험결과에 돌출적으로 값이 큰 것과 상대적으로 약한 강도를 갖는 자료를 제거하여 평균한 값을 중심선으로 연결하였고, 최상 값과 최하 값을 예리 바로 표시하였다. 측정은 상온에서 실시하였다. 그림3에서는 초음파 적용시간이 증가하여 15분에서는 증가되고, 30분에서는 감소되었다. 또한 60분에서는 절연과파강도 가장 높은 경우가 되었고 120적용 후 감소가 이루어진 결과 값이다. 초음파 적용시간은 본 연구에서 60분이 가장 큰 과파강도를 나타내었다. 원형에폭시를 기준으로 비교하면 전반적으로 원형에폭시 수지에 비하여 높은 결과를 얻었다. 그러나 초음파 적용시간에 대해서는 의존적인 경향은 아니고 독립적인 성격이 강하게 나타내고 있다. 즉, 60분의 경우 24.65% 향상을 가져왔고, 나머지 나노복합소재는 원형에 비하여 약간의 향상을 가져온 것이다. 이상의 결과로서 초음파 적용시간에 대한 결과는 60분이 가장 양호한 것으로 나타났다.

3. 결 론

분산기법은 유기용매를 통한 분산기법을 사전에 연구한 결과 유기용매의 제거와 제거 후 미량의 잔존불순물이 캐리어작용하여 여러 가지 물성에 영향을 주는 것을 발견하였다. 그 결과 향후 산업화를 위해서 또는 환경 친화적인 기법으로 Power Ultrasonic 방법을 개발 하였다.

분산처리향상을 위한 Power 초음파 적용을 통한 층상실리케이트의 Organoclay_93A 나노복합소재를 초음파 적용시간의 최적 점을 찾기 위해 4가지 초음파 적용시간 즉, 15분, 30분, 60분, 120분을 결정하여 연구 하였다. 최적 점 평가를 위해 기계적 특성, 전기적 특성을 평가하여 결론에 이르렀다.

1) 기계적 특성

초음파 적용 60분에서는 원형에 비하여 16% 증가된 결과이고, 120분 초음파적용 시 4%의 증가를 나타내었다. 30분에서는 현격하게 떨어진 결과를 나타내었다.

2) 전기적 특성

-절연과파 특성

전반적으로 원형에폭시 수지에 비하여 높은 결과를 얻었다. 그

러나 초음파 적용시간에 대해서는 의존적인 경향은 아니고 독립적인 성격이 강하게 나타내고 있다. 즉, 60분의 경우 24.65% 향상을 가져왔고, 나머지 나노복합소재는 원형에 비하여 약간의 향상을 가져온 것이다. 초음파 적용시간에 대한 결과는 60분이 가장 양호한 것으로 나타났다.

-유전특성

유전특성에서 초음파의 최적시간은 15분이 유전율과 유전손실에서 가장 양호한 결과를 얻었다. 그러나 60분 적용시간도 거의 같은 값으로 볼 수 있다.

이상의 Power 초음파의 적용시간을 연구한 결과 분산 상태는 초음파를 적용하지 않을 때와 초음파를 적용했을 때 60분과 120분이 거의 유사하게 층상실리케이트의 삽입과 박리가 일어나는 결과를 가졌고, 대체로 15분과 60분이 다른 물성연구결과 유사하였고, 60분 초음파를 적용할 때 절연과파 강도 및 기계적 강도가 향상된 특성을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Y. Takezawa, M. Akatsuka and C. Farren, "High Thermal Conductive Epoxy Resins with Controlled High Order Structure", IEEE 7th ICPADM, pp.1146 -1149, 2003.
- [2] Bernd Wetzal, Frank Hauptert, Ming Qiu Zhang, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance", Composites Sci. and Tech. Vol. 63, pp.2055-2067, 2003.
- [3] C.Zilg, D.Kaemfer,R.Mulhaupt,G.CMontanari, IEEE Conference of Electrical Insulation Dielectric Phenomena(CEIDP),2003, pp546-459.
- [4] Derrick Dean, Ralph Walker, Merlin Theodore, Edwin Hampton, Elijah Nyairo, "Chemorheology and properties of epoxy/layered silicate nanocomposites," Polymer"46(2005)3014-3021
- [5] L.E. Nielsen, Particulate-filled Materials "Mechanical Properties of Polymers and Composites", vol. 2, Marcel Dekker, New Youk, 1974, 379-452.