

Epoxy-nanoclay composite 제작과 전기적 특성

노현지*, 이성갑*, 안병립**, 원우식**, 이창공*
경상대*, 엔텍월드(주)**

The Fabrication of Epoxy-nanoclay composite and electrical properties

Hyun-Ji Noh*, Sung-Gap Lee*, Byeong-Lib Ahn**, Woo-Sik Won**, Chang-Gong Lee*
Gyeongsang National University¹, Entechworld**

Abstract - Nanocomposites of a epoxy resin are synthesized and evaluated. the present study investigated the effect of nanoclay additives on the properties of diglycidyl ether or bisphenol A(DGEBA) epoxy resin. DGEBA was mixed with 3~7 wt% organically modified layered silicate, Cloisite 30B for three hours. The average grain size of the specimens decreased with adding Cloisite 30B. The dielectric constant showed between 3.2~3.5 and the dielectric loss showed between 3.2~5.7 % in all specimens. Dielectric strength showed a best valu of 20.8 kV/mm at added with Cloisite 30B 5 wt%.

1. 서 론

고분자 복합재료는 많은 산업 분야에서 주요 부품소재로 이용되어 왔다. 고분자 복합재료의 특성을 향상 시키거나 새로운 소재 개발을 위하여 많은 연구가 수행되고 있으며, 1~100 nm 크기의 무기물인 Mica, Clay를 분산시켜 나노복합체를 제작하는 것이 집중적으로 연구되고 있다. 나노 소재로서 계면 면적이 매우 큰 중형비(500~1000)를 갖는 점토-층상 실리케이트(Clay-layered Silicate)와 합성마이카 층상 실리케이트(Synthetic Layered Silicate)를 중심으로 한 고분자 나노복합체 연구가 최근에 전 세계적으로 활발한 연구가 진행 중이다. 여기서 층상 실리케이트란 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층이 쌓여 이루어진 무기화합물을 말한다. 층상 실리케이트는 각 층의 성분 및 비, 구조에 따라 montmorillonite, saponite, hectorite, vermiculite, mica, illite, talc, kaolinite 등 다양한 종류가 있으며 고분자 복합체 제조에 주로 쓰이는 물질은 montmorillonite(MMT)이다. 층상구조 실리케이트 나노복합체는 약 750m²/g의 매우 큰 접촉 면적을 가지며 이런 이유로 기존의 마이크로 복합체에 비하여 적은 양의 필러를 충전 시켜도 큰 특성 향상을 기대 할 수 있다. 고분자 나노복합체에서 나타나는 장점은 강도 향상뿐만 아니라 열변형 온도, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등이 있다.

고분자 나노복합체를 제조하는 방법으로는 중합법, 용액법, 용융법의 3가지로 크게 구분될 수 있다. 여기서 용융법은 유기화 층상물질을 직접 고분자 수지와 용융 상태에서 혼합하는 것으로, 이 방법을 적용하여 친환경적인 고분자 용융 층상 삽입 혼합법의 방법을 사용한 고분자 나노복합체의 제조가 선호되고 있다. 최근에는 층상 실리케이트를 유기화시키는 전처리 공정을 생략하고 고분자와 직접 컴파운딩시 특수 상용화제를 사용하여 유기화 및 박리화를 동시에 가능케 하여 나노 복합체를 제조하는 기술들이 개발되고 있다. 그러나 복합절연재료에서 보강재료로 사용한 무기물들의 유전상수와 손실값이 큰 경우가 대부분이며 복합재료계면이 흡습되어 있을 가능성이 많기 때문에 유전특성이 다소 문제가 되기도 한다.

본 실험에서는 전기적 특성이 우수한 bisphenol A 계열의 에폭시 수지와 고분자 나노복합체 제조에 대표적으로 사용되는 층상 실리케이트 montmorillonite(MMT)를 유기화 시킨 Cloisite 30B를 혼합하여 나노복합체를 제조하고 그에 따른 전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

에폭시 수지는 bisphenol A 계열의 액상형 에폭시를 사용하였고 에폭시 경화제는 polyoxypropylenediamine을 사용하였다. 무기 필러는 montmorillonite를 유화 시킨 Cloisite 30B를 사용하였다.

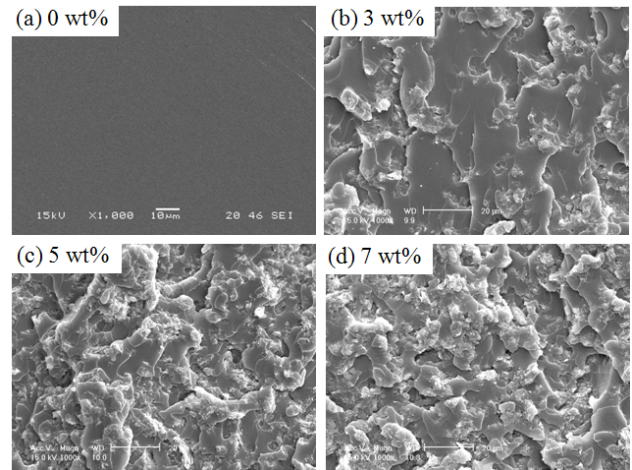
에폭시 수지에 MMT-30B를 무게중량비로 첨가하여 무거품 혼합기에서 3시간 혼합한 후에 무기 필러의 효과적 분산을 위하여 초음파 분산을 진행하였다. 초음파 분산의 효과를 확인하기 위하여 0, 10, 20, 30분으로 각각 분산 시간의 조건을 달리하여 실험하였다. 혼합 과정 중

에 생긴 기포를 제거하기 위하여 -0.1MPa의 진공 상태에서 탈기포 과정을 누적시간 200분동안 진행하였다. 기포 발생 상태를 확인 한 후 경화제를 에폭시 수지에 대하여 30 wt% 첨가하여 무거품 혼합기에서 1시간 혼합 하였다. 그리고 탈기포 과정을 -0.1MPa의 진공 상태에서 누적 시간 200분동안 진행하였다. 경화제와 혼합이 끝난 에폭시 수지를 상온에서 3시간 방치한 후 60℃에서 1시간 경화시키고 다음으로 80℃에서 2시간 경화를 진행하였다.

경화된 에폭시는 Field Emitting Scanning Electron Microscope (Philips, XL 30, S FEG)를 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, LCR meter(Fluke, PM6306)를 이용하여 유전율과 유전손실을 측정하였다. 파괴 전압은 power supply를 이용하였으며 교류, 60Hz에서 전압은 100kV/s 로 가해지면서 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 1은 무기 필러인 Cloisite 30B의 첨가량에 따른 미세구조를 관찰한 것이다. 무기 필러를 첨가하지 않은 순수 에폭시의 미세구조는 취성인 동결의 재료에서 전형적으로 나타나는 매끄러운 표면을 보여준다(그림 1(a)). 그림 5의 (b)는 에폭시에 Cloisite 30B를 3 wt% 첨가한 시편의 미세구조를 나타낸다. 표면은 첨가해준 무기 필러에 의해 크랙과 덩어리들이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 그림 5의 (c)와 (d)는 에폭시에 Cloisite 30B를 각각 5 wt%, 7 wt% 첨가한 시편의 미세구조를 보여준다. 무기 필러의 첨가량이 증가 할수록 표면의 균열과 거친 정도가 증가 하는 것을 알 수 있었다.

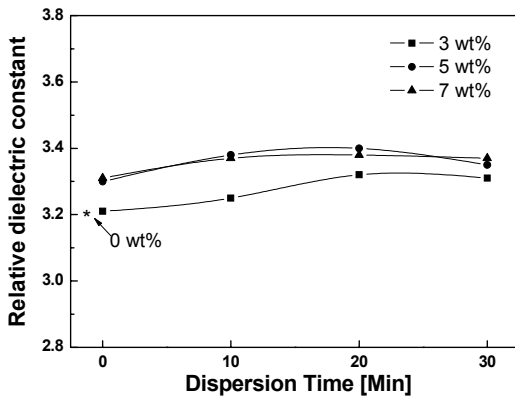


<그림 1> SEM micrographs of epoxy-Cloisite 30B specimens as a function of added clay amount

그림 2는 Epoxy-Cloisite 30B의 유전 상수를 측정하여 나타낸 그래프이다. 우선 유전상수에 대한 초음파 시간에 따른 영향을 관찰해 보면 분산 시간 20분까지 유전 상수가 미세하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 무거품 혼합기에서 혼합된 후 에폭시에 무기 필러가 직접 분산하지 않았으며 초음파 분산에 의하여 분산율이 향상 된 것으로 판단된다.

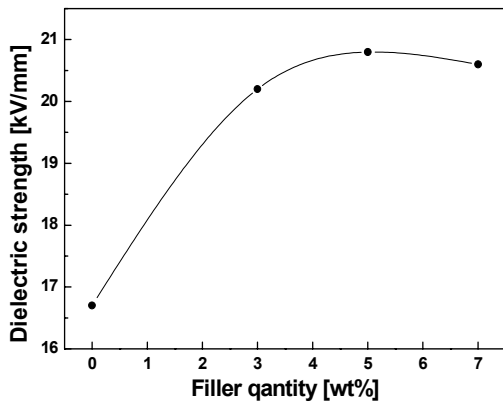
무기 필러를 첨가하지 않은 순수 에폭시일 경우의 유전상수는 3.21 이었다. 무기 필러의 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 관찰해 보면 첨가량이 증가 할수록 유전상수가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 그 변화량이 유전상수 3~4 사이에 분포하고 있으며 일반적인 에폭시 절연재

료의 유전상수인 5 보다 낮은 안정된 값을 나타낸다.

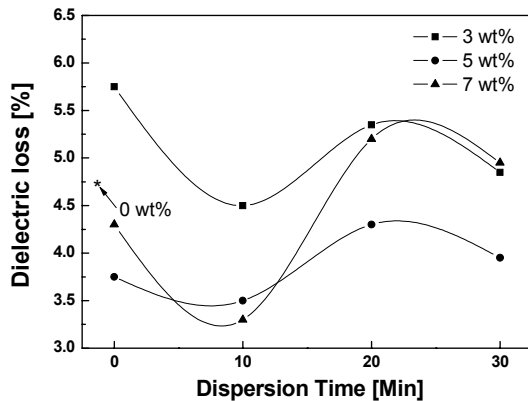


〈그림 2〉 Relative dielectric constant of Epoxy-Cloisite 30B specimens as a function of added clay amount

그림 3은 Epoxy-Cloisite 30B의 유전손실을 측정하여 나타낸 그래프이다. 초음파 분산 시간에 따른 변화를 관찰하여 보면 분산 시간이 10분 일 때의 유전손실이 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 무기 필러를 5 wt% 첨가한 시편의 유전손실을 관찰하여 보면 에폭시의 유전손실 (4.7%) 보다 낮은 3.5~4.3% 사이의 비교적 안정된 유전손실을 나타내었다. 고전압의 전력기기에서 유전손실이 크게 문제되지는 않지만 고전계가 걸리는 절연재료에서는 저유전재료의 개발에 유용할 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 Relative dielectric loss of Epoxy-Cloisite 30B specimens as a function of added clay amount



〈그림 4〉 Dielectric strength of Epoxy-Cloisite 30B specimens as a function of added clay amount

그림 4는 Epoxy-Cloisite 30B의 무기 필러 첨가량에 따른 파괴 전압을 나타낸 것이다. 무기 필러의 첨가량 5 wt%까지 파괴 전압이 증가하는 것을 알 수 있었다. 5 wt%에서 무기 필러가 포화 상태에 인 것으로 판단되며 이 때의 파괴 전압 강도는 20.8 kV/mm이었다.

4. 결 론

이번 실험에서는 에폭시 수지에 무기 필러를 첨가하여 고분자 나노복합체를 제작하고, 무기 필러를 첨가량에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. 시편은 에폭시 수지에 무기 필러를 3, 5, 7 wt% 로 각각 첨가하였으며 분산 조건에 따른 영향을 알아보기 위하여 초음파 분산을 0~30분 실시하였다.

SEM을 이용하여 시편의 미세구조를 관찰한 결과 무기 필러의 첨가량에 따라 미세 구조에 크랙의 발생이 하였으며 표면의 균열과 거칠기 증가하였다. Epoxy-Cloisite 30B의 유전 특성을 살펴보면 무기 필러의 첨가는 유전율의 증가에 크게 영향을 미치지 않았으며, 모든 시편에서 유전상수가 3~4 사이에 분포하여 양호한 특성을 보였다. 무기 필러의 첨가량이 5 wt% 이며 초음파 분산 시간이 10분 일 때 유전손실은 3.5 % 이며 이것은 에폭시의 유전손실보다 1.7 % 낮은 값이다.

Epoxy-Cloisite 30B의 파괴 전압특성은 무기 필러의 첨가량이 5 wt% 일 때 포화 상태를 나타내었으며, 이때의 순수 에폭시의 파괴 전압 강도보다 양호한 20.8 kV/mm을 나타내었다.

감사의 글

This works were supported by (R-2007-2-205) of the development of NCIS from ETEP [Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning].

[참 고 문 헌]

- [1] Sabyasachi Ganguli, Heshmat Aglan and Derrick Dean, "Microstructure Origin of Strength and Toughness of Epoxy Nanocomposites", J. Elastomers and Plastics, Vol. 37, p.19, 2005
- [2] B. Qi, Q.X. Zhang, M. Bannister, Y.-W. Mai, "Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives", Composite Structures, Vol. 75, p.514, 2006
- [3] 박재준, "층상구조 실리케이트 고분자 나노복합체", 전기전자재료, 20권 3호, p.9, 2007
- [4] 이충로, 인교진, 공명선, "에폭시-점토 나노복합체의 제조 및 성질", 폴리머, 27권 4호, p. 392, 2003
- [5] Asma Yasmin, Jandro L. Abot, Isaac M. Daniel, "Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing", Scripta Materialia, Vol. 49, p.81, 2003