

강력초음파 적용으로 분산된 에폭시-Organoclay_10A 나노복합체의 절연파괴 특성연구

박재준, 김주호, 박용범

Breakdown Characteristics of Epoxy-Organoclay_10A Nanocomposites for Power Ultrasonic Application

Jae-Jun Park, Ju-Ho Kim, Young-Bum Park

Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University

Abstract - 에폭시-Organoclay 나노복합체를 두가지 분산기법으로 적용하여 제조하였다. 하나는 Centrifugal 기법과 또다른 하나는 강력초음파를 이용하여 제조하였다. 초음파를 적용하지 않고 Centrifugal만으로 제조된 나노복합체를 충전합량별 교류/직류정극성 전압을 인가한 절연파괴 특성과 Organoclay 종류별 교류절연파괴 특성을 연구하였다. 충전합량 특성으로 원형에비하여 나노복합체의 절연파괴 특성을 향상되었고, 함량이 5wt%까지는 거의 같은 파괴강도를 나타내었고, 이후 함량이 증가될수록 오히려 감소되는 경향을 나타내었다. 종류별 Organoclay의 경우 10A특성이 가장높은 교류절연파괴 강도를 나타내었다. 초음파를 적용한 경우 함량별 교류절연파괴 강도 역시 초음파를 적용하지 않은 경우와 유사한 함량별 절연파괴 경향을 나타내었다. 파괴강도는 초음파를 적용한 경우가 월등히 높은 47.3%가 향상된 결과를 나타내었다. 이는 향후 몰딩용 및 함침용 절연재료로서 응용될 고압절연물에 크게 이용될 것으로 본다.

파 적용 후 1차 교반/탈포 과정으로 “Planetary Centrifugal Mixer”를 이용하여 8분/2000rpm으로 실시하여 양호한 분산체를 얻을 수 있었다. 고압절연물에 사용될 Nanocomposites시편을 제작하기위해서 Epoxy Resins과 Hardener의 비율을 1:0.8로 혼합한 후 2차 교반/탈포 과정을 1차과정과 동일하게 적용되었다. 완전히 탈포된 혼합물의 점도가 크게 떨어진 상태에서 예열된 금형(95℃)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℃× 2시간+150℃×3시간 동안 경화하였다. 경화된 Nanocomposites는 초음파 세척 후 건조하여 다음과정의 측정과정을 실시하였다.

2.2 실험장치

전기적 절연파괴는 유전체의 절연능력을 측정하는데 중요한 파라미터이다. 이유로서 절연파괴는 전력설비에 대한 치명적 고장의 원인이 되기 때문이다. 절연파괴강도는 온도, 시편 두께, 습도와 같이 거시적으로 관점에서 강한 의존성을 갖고 있다[44,45]. 더불어 미시적인관점으로 볼 때 결정화도(degree of crystallinity), 체적전하의 누적, 체적전하의 누적, 계면의 면적, 결합의 방식, 온도와 자유체적의 여러 가지에 의해 영향을 받는다. 측정 샘플의 두께는 200[μm] 정도 오목한 반구형 요철로 샘플을 제작하였다. 이는 연면방전을 방지하기위해 고안한 샘플로 파괴가 잘 이루어질 수 있도록 제작하였다. 인가전압 사용하였으며, 1kV/s로 승압하여 파괴에 이를 때까지 승압하였다. 측정함량에 대한 샘플 수는 10~15개 실험결과에 들추적으로 값이 큰 것 상대적으로 약한 강도를 갖는 자료를 제거하여 평균한 값을 중심선으로 연결하였고, 최상 값과 최하 값을 예리 바로 표시하였다. 측정은 상온에서 실시하였다.

1. 서 론

최근 나노복합체의 여러 가지 성과들 첫째 고분자 matrix내 높은 강도를 갖는 층상실리케이트의 독특한 나노미터 크기 때문에 최소한 수 wt%의 나노입자라도 aspect ratio, 비표면적이 크기 때문에 결과적으로 얻어지는 절연의 성능이 여러 가지로 높게 평가되었고, 이의 결과를 수반하기위해서는 균질한 분산이 선행되어야만 한다[1-6]. 이와같은 분산 능력을 높이는 방법으로 유기용매를 사용하여 삽입과 박리를 증가시켜 분산하는 방법 등이 이용되어졌다. 또한 중합계시제를 이용하는 방법이 사용되어져왔다. 그러나 이와같은 연구는 점도를 최대한 낮게 하여 층상실리케이트와 층상실리케이트 사이로 고분자 체인이 삽입되게 하는 방법으로 구조적 향상은 가져올 수 있지만, 반대로 스티렌 모노머와같은 중합계시제의 첨가는 절연의 성능 저하를 가져올 수 있기 때문이다. 본 연구에서 이와 같은 여러 가지 유기용매를 이용하지않는 친환경적 분산기법으로 강력초음파(Power Ultrasonic)을 적용한 기법을 선택하여 에폭시에 유기화된 층상실리케이트분말을 넣고 혼합하여 강력초음파를 적용하였다. 이와같은 기법으로 제조된 샘플 이용하여 다음과 같은 Epoxy/Organoclay 나노복합체의 교류 및 직류 고전압을 인가하여 절연파괴 특성을 연구하였다.

2. 본 론

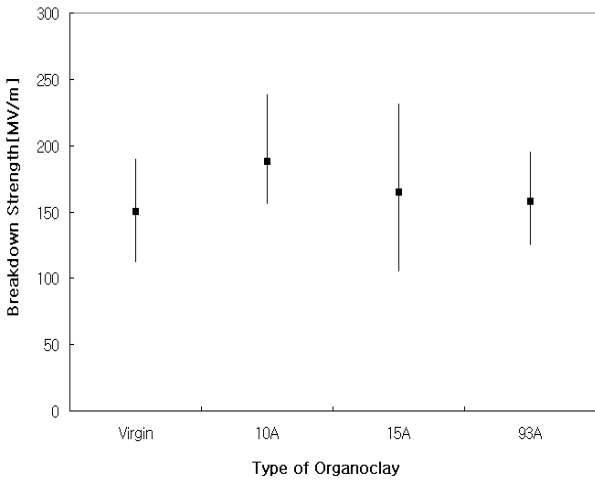
2.1 나노복합체 제조

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. DGEBA / Organoclay (2MBHT:10A)나노복합체, Southern Clay Products로부터 구입된 제품으로 Cloisite®10A(이하 Organoclay_10A)을 균일한 혼합(Homogeneous Mixtures)위해 에폭시수지를 100℃에서 30분 동안 예열하여 점도를 아주 낮게 하였고, Nanoclay은 100℃에서 10시간동안 내부에 존재하는 미량의 수분을 제거 후 Nanoclay Powder를 중량 비 1, 3, 5, 7, 9 wt%의 비율로 혼합 후, Power Ultrasonic으로 1시간 동안 강력한 초음파를 인가하였다. 강력초음파적용 시 시간이 증가할수록 점도는 크게 증가하여 층상실리케이트 내로 에폭시분자가 삽입 즉, intercalate 와 exfoliate 되는 과정을 확인 하였다. 이는 우무가시리가 응고되는 것과 같은 형상으로 박리가 일어났다. 60분 동안의 초음



〈사진 1〉 Dielectric Tester (Haefly)는 AC/DC 400kV고압발생장치

2.3 여러종류 Epoxy/Organoclay Nanocomposites의 절연파괴 특성



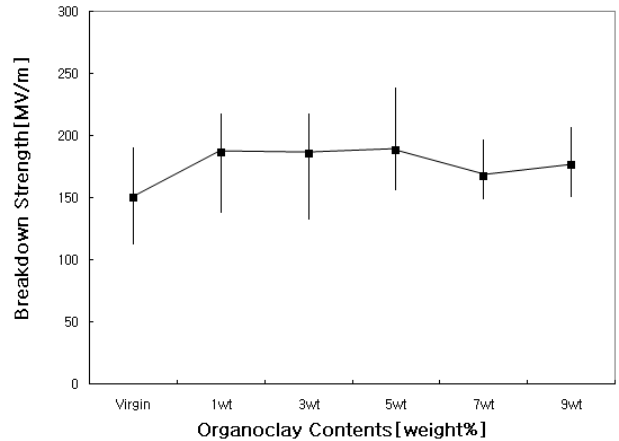
<그림 1> 여러종류의 Epoxy/Organoclay Nanocomposites 교류 절연파괴 특성

그림1에서는 여러 종류의 에폭시-나노복합체 즉, Organoclay_10A, 15A, 93A 3종류의 나노복합체를 제조하였다. 충진실리케이트 충진함량은 일정하게 5wt%로 하였다. 초음파를 적용하지 않고 Centrifugal기법을 이용한 교반과 탈포과정을 통하여 제조된 나노복합체이다. 구대평판형 전극을 이용하여 광유내의 상온상태에서 측정된 절연파괴 결과로서, 원형에폭시수지에 비하여 여러종류의 나노복합체 절연파괴강도가 대체로 향상된 결과를 나타내었다. 원형에 비하여 10A-나노복합체는 23.5 % 향상된 절연파괴 강도를 얻었고, 15A-나노복합체는 10%향상된 결과를 그리고 93A-나노복합체는 4.6% 향상된 결과들을 얻었다. 여러종류의 나노복합체 중 10A-나노복합체가 우수한 결과로서 Epoxy/Organoclay 나노복합체의 절연파괴 향상에 대해서 연구자들[9]은 에폭시수지가 나노재료와 함께 묶여있을 때 충진 제는 scattering site로서 작용된다. 고체절연에서 각기 다른 메커니즘에 의해 형성된 또는 고전압전극으로부터 주입된 전자가 전계에 의해 가속되게 된다. 분산된 나노입자에 의해 전자들은 에너지를 나노입자로 전송하고 그리고 반작용을 포함한 모멘텀을 잃게 된다. 입자들이 너무 밀접하게 묶여있기 때문에 전자들은 파괴과정을 포함한 모멘텀을 얻지 못한다. 절연을 손상시키는 원인이 되기 때문에 절연파괴의 원인이 되어 부가전압이 필요하게 된다. 그래서 에폭시나노 복합체는 교류전압 하에서 정상에폭시에 비하여 향상된 파괴전압을 갖는다.

2.4 초음파 미적용 Nanocomposites의 교류절연파괴 특성

그림 2에서는 Organoclay_10A 나노입자의 충진 함량별 나노복합체로서 초음파를 적용하지 않고 Centrifugal 분산법을 이용하여 나노복합체를 제조하였다. 전반적으로 원형에폭시수지에 비하여 향상된 절연파괴 강도를 나타내었다. 함량별 특징으로 1, 3, 5wt 경우 거의 근사한 값을 나타내었고, 반면에 7, 9wt% 경우 오히려 저하되는 결과를 가져왔다. 이는 Organoclay 함량 퍼센트가 어떤 일정한 이상이 될 때 구조적 응집이나 뭉침이 형성되는 경우가 높기 때문으로 사료된다. 실제 제조과정에서 점도가 급격히 떨어지는 중량비가 7wt%으로 볼 수 있었다. 에폭시수지 내에서 박리가 되지 않은 구조 또는 느슨한 cluster들에 인가된 전계스트레스 하에서 쉽게 빠져가므로 부가적 크랙의 시작점으로 작용되어 파괴전압이 감소되는 것으로 볼 수도 있다.

Epoxy/Nanoclay Composites_10A_Non Sonication



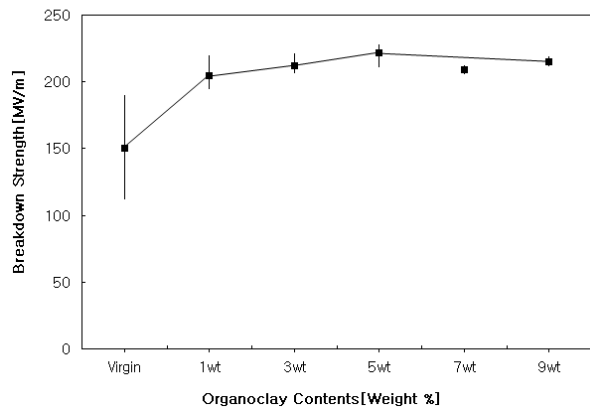
<그림 2> 초음파 미적용시 Epoxy/Organoclay Nanocomposites 충진함량별 교류 절연파괴 특성

2.5 강력초음파 적용된 나노복합체의 함량별 절연파괴 특성

표1. 강력초음파를 적용한 충진함량별 나노복합체의 절연파괴 특성

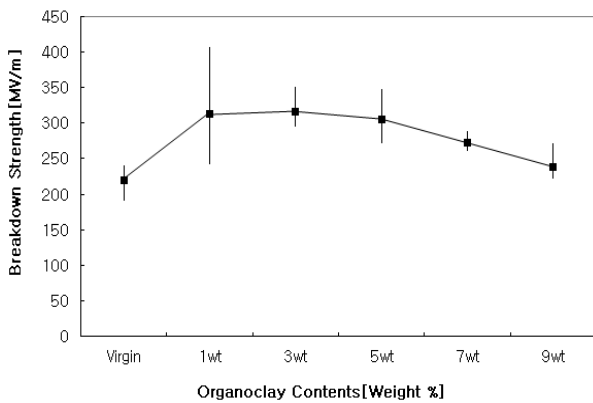
		Epoxy Resins	1wt%	3wt%	5wt%	7wt%	9wt%
교류 절연파괴	Non_Ultrasonication	150.08	186.6	185.7	187.9	167.3	176.4
	증가 와 감소 (%)	0	24.4 ↑	23.3 ↑	25.2 ↑	11.5 ↓	17.6 ↑
	Ultrasonication	150.08	204.7	211.8	221.9	209.1	215.13
	증가 와 감소 (%)	0	36 ↑	40.6 ↑	47.3 ↑	39.3 ↓	43.3 ↑
초음파 미처리 와 초음파 처리의 비교 증 감 (%)		0	9.3 ↑	14 ↑	18.1 ↑	25.1 ↑	21.8 ↓
직류절연파괴 (정극성)	Ultrasonication	220	312	316	305	273	237
	증감 (%)	0	41%	43%	38%	24%	7%

Epoxy/Organoclay_10A Composites_Ultrasonication



<그림 3> Epoxy/Organoclay_10A Nanocomposites 함량변화에 따른 교류절연파괴 특성

Epoxy/Organoclay_10A Composites_Non sonication_DC
(Positive Polarity)



〈그림 4〉 Epoxy/Organoclay_10A Nanocomposites 함량변화에 따른 직류절연파괴 특성

그림3에서는 Epoxy/Organoclay_10A 나노복합재의 충전함량을 원형에폭시, 1, 3, 5, 7, 9wt%, 6가지 경우에 대해서 실험한 결과를 나타내었다. 각각의 충전함량에 대한 나노복합재를 Power Ultrasonic을 60분 동안 적용하여 층상실리케이트가 에폭시수지 내로 Intercalate와 Exfoliate되도록 분산처리를 하였다. 결과적으로 초음파를 적용하지 않은 나노복합재는 충전 함량에 따라 1, 3, 5wt%는 거의 유사한 크기를 이후에는 감소되는 결과를 얻었다. 그러나 초음파를 적용한 경우 교류절연파괴 결과는 Orhanoclay 충전 함량이 증가함에 따라 5wt%까지는 증가되는 결과를 이후에는 다소 감소되는 경향을 갖고 있다. 초음파를 적용한 결과와 적용하지 않은 결과에 대한 충전함량별 특성은 유사함을 알 수 있었다. 원형을 기준으로 결과 값에 대한 증가와 감소는 표1에서 나타내었다. 이 경우를 살펴보면, 초음파를 적용하지 않은 경우 5wt%에서 가장 높게 나타났다. 평균파괴강도는 187.9 MV/m이었고 원형에 비하여 25.1%증가된 결과이다. 초음파를 적용한 결과에 대해서 가장 파괴강도가 높은 함량은 역시 5wt%에서 221.9MV/m로서 원형에폭시수지에 비하여 47.3% 증가된 결과이다. 그렇다면 초음파를 적용했을 때와 적용하지 않은 경우를 비교할 때 적용한 경우 18.1% 파괴강도가 향상되는 결과를 얻었다.

그림4에서는 정극성의 직류전원을 인가한 경우로서 절연파괴 특성을 나타내고 있다. 초음파를 적용하지 않은 경우의 실험결과를 나타내었다. 이 경우는 그림4에서 나타내었다. 교류절연파괴의 경우와 같이 1-5wt%까지는 거의 같은 절연파괴 강도를 갖게되었고, 이후 충전함량의 증가에 따라 감소되는 경향을 나타내었다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 나노복합재의 절연파괴 특성에 직류절연파괴가 교류절연파괴에 비하여 상대적으로 높은 결과를 나타내었다. 원인은 직류 전압 하에서 전하가 파괴과정을 방해하는 것은 인가된 전계에 상반된 결합부분 근처 누적된 전하에 기인되고 그리고 파괴를 위해서는 더욱더 높은 전압이 필요하게 된다[3]. 또한 충전함량의 변화에서도 5wt% 정도까지는 증가되었지만 이후에는 감소된 결과를 얻었다. R. Srathi등[9]이 보고한 결과와 일치함을 확인 하였다. Hongyan Li [44] 등 연구자들은 나노입자 Al₂O₃ 함량 변화에 따른 절연파괴특성을 연구하였다. 그 결과 충전 함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었고 그 결과에 대해서 나노입자의 응집이 절연재료 강도를 떨어뜨리는 결과로 보고되었다. 또한 이와 유사한 연구결과로서 실온에서 측정된 경우 R.Magaraphan[10]는 폴리이미드-MMT에서 [11] C. C Ku는 PVC-Kaolin composites에서 충전함량 증가에 대해 감소되는 결과로 발견되었다.

거시적 관점에서 충전 함량에 대한 절연파괴 증가에 대한 설명으로, 나노입자의 비표면적이 마이크로입자의 비표면적에 비하여 높고 그리고 에폭시 기지가 비결정질 영역이라 한다면 나노입자 영역은 결정질의 영역으로 볼 수가 있다. 결국 나노입자의 입도 분포가 크다는 것은 결정질의 영역이 크다는 것이다. 이는 입자 계면의 비표면적이 높게 되어 결정질영역이 높아지며, 입자 사이의 상호작용도 마이크로에 비하여 나노의 경우가 더욱 크게 된다. 입자의 충전 함량이 높아지면 입자 밀도가 높아지게 되며, 누적된 공간 전하는 입자의 밀도와 밀접한 관계로서 오히려 파괴 값이 높을 것으로 사료된다.

3. 결 론

본 연구는 초음파를 적용하지 않고 Centrifugal만으로 분산시킨 Organoclay 종류별 나노복합재와 Organoclay_10A 충전 함량별 나노복합재를 교류 및 직류절연파괴 특성과 강력 초음파를 60분 적용한 Organoclay_10A나노복합재의 충전함량별 교류절연파괴 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Organoclay 종류별 Epoxy-나노복합재의 절연파괴특성

원형의 에폭시수지에 비하여 향상된 절연파괴강도를 얻을 수 있었다. 원형에 비하여 Organoclay_10A-나노복합재가 23.5 % 향상된 절연파괴 강도를 얻었고, 15A-나노복합재는 10%향상된 결과를 그리고 93A-나노복합재는 4.6% 향상된 결과들을 얻었다.

2. 초음파를 적용하지 않은 경우로서 충전 함량별 나노복합재 교류/직류 절연파괴 특성

원형에폭시수지에 비하여 향상된 절연파괴 강도의 결과를 얻었다. 충전 함량별 특성으로 교류 및 정극성 직류 절연파괴에서 5wt%까지는 거의 유사한 절연파괴 강도를 나타내었고, 이후에서는 감소되는 경향을 나타내었다. 이유는 Organoclay 함량 퍼센트가 어떤 일정한 이상이 될 때 구조적 응집이나 뭉침이 형성되는 경우가 높기 때문으로 사료된다. 또한 작류정극성과 교류절연파괴 비교결과로 볼때 직류정극성이 교류절연파괴에 비하여 월등히 높은 파괴강도를 나타내었다. 이는 공간전하의 형성에 기인된 결과로 볼 수 있다.

3. 강력초음파를 적용한 경우 교류절연파괴 특성

초음파를 적용하지 않은 경우 5wt%에서 가장 높게 나타났다. 평균파괴강도는 187.9 MV/m이었고 25.1%증가된 결과이다. 초음파를 적용한 결과에 대해서 가장 파괴강도가 높은 함량은 역시 5wt%에서 221.9MV/m로서 원형수지에 비하여 47.3% 증가된 결과이다. 그렇다면 초음파를 적용했을 때와 적용하지 않은 경우를 비교할 때 적용한 경우 18.1% 파괴강도가 증가되는 결과를 얻었다. 이는 층상실리케이트사이 에폭시 체인의 삽입으로 분산이 용이하게 이루어진 결과로서 균질한 분산으로 무기물인 Organoclay_10A 파괴과정에서 장벽으로서의 역할을 나타낸 결과로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발 (R-2005-7-297) 연구비 지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1]Chenggang Chen, Mohammad Khobai, David Curliss, Epoxy layered-silicate nanocomposites, Progress in Organic Coatings 47, pp. 376-383, 2003.
- [2]P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer layered-silicate nanocomposites: an overview, Appl. Clay Sci. 15(1999)11-29.
- [3]R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer layered-silicate nanocomposites as high performance ablative materials, Appl. Clay Sci. 15(1999)67-92.
- [4]M. Alexandre, P. Dubois, Polymer layered-silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials, Mater. Sci. Eng. R Report 28 (2000)1-63.
- [5]T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, Chichester, UK, 2000.
- [6]R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling, ACS Symposium Series 804, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [7] Hongyan Li, Gang Lia, Bin Liu, Wei Chen, Shoutian Chen, "Dielectric Properties of Polyimide/Al₂O₃ Hybrids Synthesized by in-situ Polymerization", Materials Letters, xx(2006)xxx-xxx
- [8]R. Magaraphan, Wilayuthalant, A. Sirivat, J.W. Schwank, Sci. Technol. 61(2001), 1253
- [9]R. Sarathi, R.K.Sahu, P. Rajeshkumar, "Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", Materials Science and Engineering A, 445~446(2007) 567~578
- [10]R. Magaraphan, W. Lilayuthalant, A. Sirivat, J.W. Schwank, Comput. Sci. Technol. 61(2001)1253
- [11]C. C Ku, R. Liepins, Electrical Properties of Polymer Chemical Principles, Hanser, Munich, 1987, p.36