

초전도 Coil의 새로운 turn간 절연재료의 개발 및 특성

Development and Characteristics of a New Insulator between Turns of Superconducting Coil

박영욱**, 이동성*, 이정원***, 광동순**, 김상현****

Young-Wook Park**, Dong-Sung Lee*, Jung-Won Lee***, Dong-Soon Kwag**, Sang-Hyun Kim****

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.

Key Words: Insulator, Superconducting Coil, Polyimide, Sol-gel process

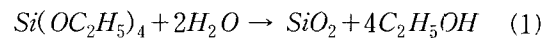
1. 서 론

임계전류가 높고 기계적 특성이 개선된 고온초전도 선재의 개발과 더불어 전력 응용기기의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 응용기기의 개발을 위해서는 절연재료의 극저온 환경에서의 절연특성 연구가 선행되어야 한다. 현재 초전도 선재의 절연재료로서 케톤(폴리이미드)이 사용되고 있지만, 더 좋은 경제성과 기계적, 물리적 특성이 우수한 절연물의 개발 필요성이 대두되고 있다. 따라서 절연 강도를 비롯한 여러 물성들이 향상된 새로운 절연재료로서 PDMS가 첨가된 폴리이미드-에폭시실란 복합재료를 졸-겔 공정으로 제조하여 특성을 평가하였다.

졸-겔 공정(1-6)은 액상에서 유기금속 화합물을 가수분해 시켜 세라믹 형태의 물질을 만들어 내며 대량

생산이 가능하다. 대부분의 경우 입자가 분산된 졸을 만들고, 중간과정에서 이 입자들이 응집된 겔이 된 후, 최종적으로 세라믹이 생성된다. 이 방법은 기존의 세라믹 분야에서 많이 사용되어 온 분말-혼합물 용융법보다 더 낮은 온도에서 분자 수준의 혼합이 가능하다는 장점을 이용한 고순도의 실리카를 합성하는 새로운 방법이다. 우수한 화학적 균일성과 유동성, 그리고 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등을 이용함으로써 다른 공법들에 비해 다양한 종류의 세라믹 필러, 파이버, 세라믹 코팅 등에 응용되고 있다.

졸-겔 공정에서 가장 중요한 반응은 TEOS (테트라에틸 오르소실리케이트)의 산 또는 염기 촉매에 의한 가수분해 반응으로 식(1)에 나타내었다.



폴리이미드는 기계적 물성, 열적 안정성, 접착성, 내수성, 유전율 상수 등이 중요시되는 circuit-printing 필름과 반도체 코팅 재료로 사용되는 micro-electron 산업에서 두드러지게 응용되어 왔다(3). 본 연구에서는 기존의 졸-겔 공정을 응용하여 저온 경화를 통한 toughness가 향상된 폴리이미드를 제조하였다.

2관능성 실란기인 디에톡시디메틸실란을 사용하여 고분자 (폴리이미드) 기지속에 고무상인 폴리디메틸실록산 [PDMS]을 나노입자로 분산시켜 폴리이미드의 toughening을 증가시키는 것이 주목적이라 할 수 있는데, 이는 졸-겔 공정을 세라믹에서 고무 분야까지의 확장을 의미하며, 고분자의 새로운 toughening 방법이라 할 수 있겠다. 이와 같은 졸-겔 공정으로 제조된 유기-무기 혼성 복합재료는 두 물질 모두 전기 절연성이 우수함으로 고급 절연재료로 많이 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험

2.1. 폴리이미드-커플링 에이전트의 합성

500 ml의 삼각 플라스크에 폴리이미드 20g 과 1, 4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄을 소량 (0.2g) 첨가한 후, 60 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 용매인 anhydrous DMAc 200 ml를 플라스크에 넣고, 50 °C에서 4 시간 동안 폴리이미드를 질소 기류하에서 용해시킨 후, 실온에서 냉각한 다음, 3-글라이시도시프로필트리메톡시실란을 첨가했다. 폴리이미드-에폭시실란 반응물이 들어있는 플라스크를 50~60 °C에서 3 일 동안 교반하면서 반응시켰다.

* 학생회원 : 경상대 대학원 고분자공학과 석사과정

** 정 회 원 : 경상대 대학원 고분자공학과 교수

*** 학생회원 : 경상대 대학원 전기공학과 석사과정

**** 정 회 원 : 경상대 대학원 전기공학과 교수

원고접수 : 1900년 04월 08일

심사완료 : 1900년 05월 22일

2.2. 이미드-실란의 혼성 필름제조

폴리이미드-에폭시실란 반응물에 선택된 양의 디에톡시디메틸실란을 첨가한 후, 가수분해와 축합반응을 시키기 위해 DMAc에 용해시킨 디에틸아민과 물을 계산된 양만큼 첨가했다. 그리고, 반응을 촉진시키기 위해 틴(II)-2-에틸헥사노에이트를 소량 첨가했다. 이 혼합물이 담겨 있는 바이엘 병을 60 °C의 shaking water bath에서 12 시간 동안 유지한 후, 테프론 몰드에 붓고, 80 °C의 진공 건조 오븐에서 24 시간 동안 건조하여 이미드-실란의 혼성 필름을 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. 결과 및 고찰

3.1. IR 측정

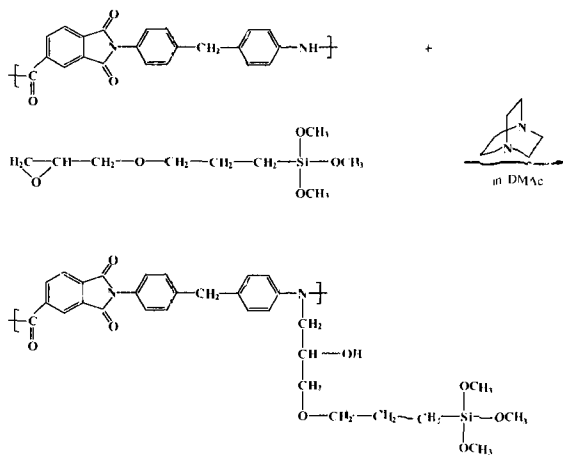
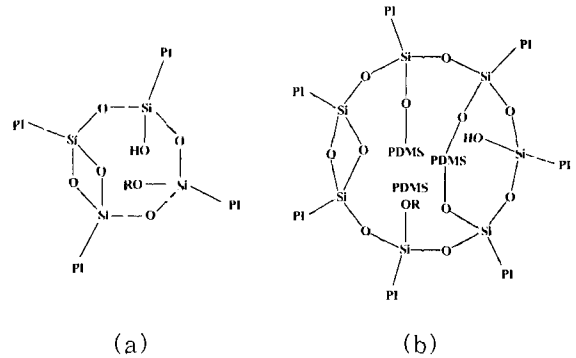


그림 1. 폴리이미드와 에폭시실란 간의 합성.
Fig. 1. Synthesis of polyimide with epoxy-silane coupling agent.

그림 1은 폴리이미드와 에폭시실란 간의 반응을 나타낸 것이다. 에폭시기는 폴리이미드속에 있는 알칼리, 아민, 에스테르, 아마이드 등과 반응한다. tert-아민이 촉

매로 사용되는데, 여기서는 트리에틸렌 디아민이 사용되었다.



- a) 폴리이미드-에폭시실란 복합물.
- a) PI-epoxysilane composite.
- b) PDMS가 첨가된 폴리이미드-에폭시실란 복합물.
- b) PI-epoxysilane composite with PDMS.

그림 2. 폴리이미드-에폭시실란의 축합 생성물.
Fig. 2. The condensed product of polyimide-epoxysilane.

그림 2의 (a)는 폴리이미드-에폭시실란 복합물의 자체 축합물 구조를 나타낸 것인데, 실란기가 가교제 역할을 하고 폴리이미드가 그래프팅된 구조를 하고 있으며, 소량의 비 반응 알콜이나 알콕시기가 존재한다. (b)는 폴리이미드-에폭시실란 복합물에 DEDMS의 축합물인 올리고메릭 PDMS를 첨가한 경우를 나타낸 것이다. (b)는 (a)의 구조에 PDMS가 양 말단에 결합한 경우, 한쪽만 결합한 경우, 그리고 결합하지 않은 3가지 경우가 공존한다.

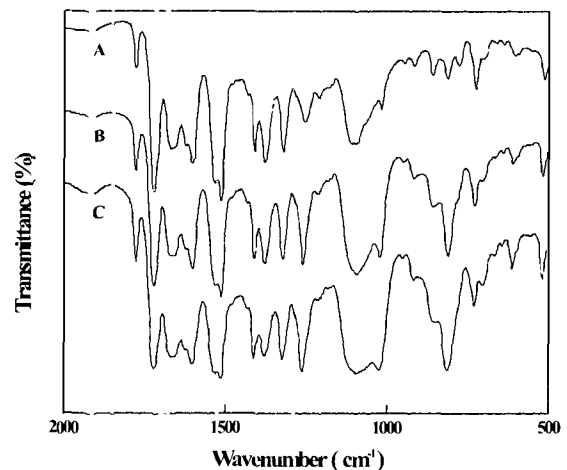


그림 3. PDMS 함량에 따른 폴리이미드-에폭시실란 (30 wt%) 복합물의 FT-IR 스펙트라.
Fig. 3. FT-IR spectra of polyimide-epoxysilane (30 wt%) composite with various PDMS contents: A (0wt%), B (20wt%), C (40wt%).

그림 3은 difunctional silane을 축합시켜 만든 올리고메릭 PDMS의 함량 변화에 따른 IR 스펙트라의 변화를 나타낸 것인데, 각각의 스펙트럼을 통해 에폭시

기와 폴리이미드의 반응이 잘 일어났음과 difunctional silane의 축합물이 존재함을 알 수 있었다. Si-O-Si 신축진동 피크가 C-O-C 신축진동 피크와 같이 나타나 있으며, PDMS 함량 증가에 따라 흡수 피크가 커졌는데, 이것은 PDMS 함량 증가에 의한 Si-O-Si 함량이 증가했기 때문이다.

3.2. 기계적 물성 측정

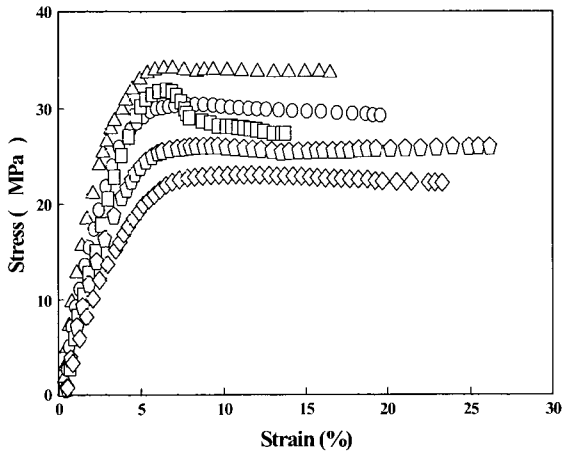


그림 4. PDMS 함량에 따른 폴리이미드-에폭시실란 (30 wt%) 복합물의 응력-변형 곡선.
Fig. 4. Strain-stress curves for polyimide-epoxysilane (30 wt%) composites with various PDMS contents: (□)0, (△)10, (○)20, (◇)30, (◇)40 wt%.

그림 4는 30 wt%의 에폭시실란과 반응한 폴리이미드에 디에톡시디메틸실란 (difunctional silane)의 축합 생성물인 올리고메릭 PDMS 함량에 다양한 변화를 준 응력-변형 곡선이다. PDMS를 조금씩 증가시켰을 때 처음에는 최대 tensile strength가 조금씩 증가하다가 결국에는 서서히 감소함을 알 수 있었다. 최대 elongation과 toughness는 PDMS의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 그러나 40 wt%를 첨가했을 때는 약간의 감소가 나타났는데, 이는 커플링 에이전트의 함량에 비해 너무 과도한 PDMS가 첨가되어 폴리이미드와 제대로 결합하지 못하고 많은 양의 상 분리가 일어났기 때문으로 생각된다.

3.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 측정

그림 5는 O와 Si의 sputtering time에 대한 % atomic을 나타낸 것이며, 두 원소가 시간의 증가에 따라 점점 감소됨을 나타냈다. 실록산을 함유한 폴리이미드의 경우, 좋은 내수성과 내마모성을 가지고, 금속과의 좋은 접착성이 있을 뿐만 아니라 표면산화 실록산의 산화에 의해 생성된organosilicate(세라믹)가 내부를 보호해주는 것으로 알려졌는데, 이는 본 연구의 결과와 일치하는 것으로서 표면장력이 낮은 실록산이 표면으로 석출되어 아래와 같이 좋은 표면 성질을 가진 것으로 설명할 수 있다.

그림 6은 30 wt%의 에폭시실란과 반응한 폴리이미드에 difunctional silane의 축합 생성물인 올리고메릭

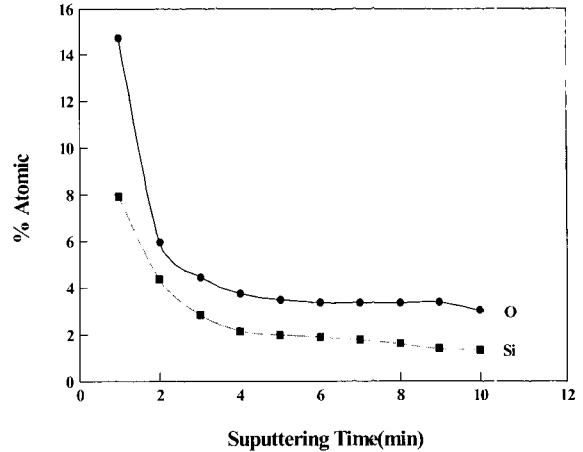


그림 5. 10 wt%-PDMS인 폴리이미드-에폭시실란 (5 wt%) 복합물의 XPS 곡선
Fig. 5. The spectra of XPS for polyimide-epoxysilane (5 wt%) composite with 10 wt%-PDMS content.

3.4. 전기적 특성 측정

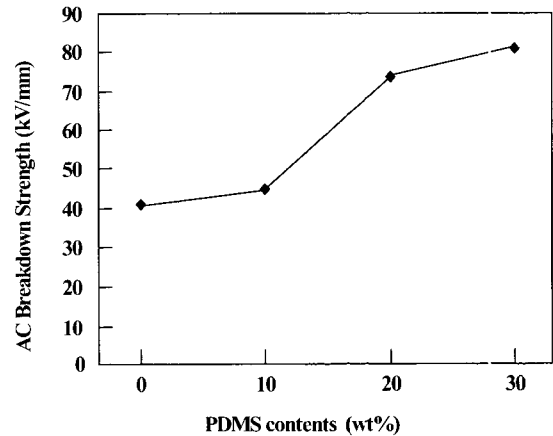


그림 6. PDMS 함량에 따른 폴리이미드-에폭시실란 (30 wt%) 복합물의 교류 절연파괴전압.
Fig. 6. The curve of AC break down voltage for polyimide-epoxysilane (30wt%) composite with various PDMS contents.

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.

4. 결 론

폴리이미드와 에폭시실란 (커플링 에이전트)을 반응시켜 실란기를 가진 폴리이미드를 합성하고, difunctional silane을 축합시켜 만든 올리고메릭 PDMS와의 복합재료를 만들었다. FT-IR로 이들 반응

이 잘 진행되었음을 확인했다. 커플링 에이전트의 첨가로 인해 폴리이미드는 difunctional silane을 축합시켜서 만든 올리고메릭 PDMS와의 결합력을 증가시킬 수 있었다. 일정량의 에폭시실란을 첨가한 폴리이미드에 올리고메릭 PDMS를 증가시키면 최대 tensile strength는 다소 감소하나, 최대 elongation 과 toughness는 크게 증가되었다. XPS 결과를 통해 Si-O기가 표면에 집중적으로 분포되어 있음을 알 수 있었는데, 이것은 소량의 실리콘의 첨가로 3D된 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 성질을 확인하기 위해 교류 파괴 전압을 측정하였는데, PDMS 첨가량에 따라 파괴 전압이 많이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 30 wt% PDMS가 첨가된 경우에 있어서 교류 파괴 전압이 81 kV/mm 로 최고치를 나타냈다. 본 실험에서 사용된 재료들은 실란의 축합에 의해 상온 경화시킨 것으로 기존의 이미드화에 의한 고온 경화의 문제점을 해결할 수 있는 획기적인 방법이라 생각되며, 아울러 폴리이미드의 단점인 낮은 toughness를 개량할 수 있는 새로운 방법이다.

감사의 글

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] J. E. Mark, "The Sol-Gel Route to Inorganic-Organic Composite", *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **3**, pp. 307-326, 1996.

[2] Y. W. Park, J. E. Mark, "Toughening of polyamides by the in site generation of elastomeric phase", *Colloid Polym. Sci.*, **279**, pp. 665-670, 2000.

[3] Atsushi Morikawa, Yoshitake Iyoku, Masa-aki Kakimoto, and Yoshio Imai, "Preparation of new Polyimide-Silica Hybrid Materials via the Sol-Gel Process", *J. Mater. Chem.*, **2**(7), pp. 679-690, 1992.

[4] Zahour Ahmad, M. I. Sarwar, and James E. Mark, "chemically bonded silica-polymer composites from linear and branched polyamides in a sol-gel process", *J. Mater. Chem.*, **7**(2), pp. 259-263, 1997.

[5] Y. W. Park and J. E. Mark, "REINFORCEMENT OF THE AROMATIC POLYAMIDE POLY(TRIMETHYL HEXA METHYLENE TEREPHTHALAMIDE):COMPARISONS AMONG BLENDED EX SITU SILICA WITH AND WITHOUT A BONDING AGENT AND IN SITU (GENERATED) SILICA", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **39**(5), pp. 875-885, 2000.

[6] J. O. Park, "졸-겔 공정에 의한 유기-무기 코분자 하이브리드", *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**(3), pp. 261-268, 1997.

저자 소개



박영욱(朴永旭)

1953년 9월 20일생, 1976년 서울대 공대 공업화학과 졸업, 1978년 한국과학기술원 화학과 졸업(이학석사), 1988년 University of Connecticut Dept. of Chemistry 졸업(공학박사), 현재 경상대학교 고분자공학과 교수



이동성(李東星)

1971년 4월 7일생, 2001년 경상대 공대 고분자공학과 졸업, 현재 동대학원 고분자공학과 석사과정



이정원(李政遠)

1976년 11월 8일생, 2002년 경상대 공대 전기공학과 졸업, 현재 동대학원 전기공학과 석사과정



곽동순(郭東洵)

1975년 9월 9일생, 2002년 경상대 공대 전기공학과 졸업, 현재 동대학원 전기공학과 석사과정



김상현(金相賢)

1950년 2월 7일생, 1974년 인하대 공대 전기공학과 졸업, 1979년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사), 1986년 일본 오사카 대학원 전기공학과 졸업(공학박사) 현재 경상대학교 교수, 한국 초전도·저온공학회 회장