

EMNC_60과 EMNC_65에 대한 열적, 기계적, 전기적 특성 연구

박재준^{1,a}

¹ 중부대학교 전기전자공학과

Thermal, Mechanical, and Electrical Properties for EMNC_60 and EMNC_65

Jae-Jun Park^{1,a}

¹ Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Geumsan 312-702, Korea

(Received August 13, 2012; Revised October 16, 2012; Accepted October 18, 2012)

Abstract: In order to application for high voltage heavy electric equipments, epoxy/microsilica 60 wt%/nano layered silicate composites (EMNC_60) and epoxy/microsilica 65 wt%/nano layered silicate composites (EMNC_65) respectively was synthesized by our electric field dispersion method and the result was obtained completely dispersion state. Thermal properties such as glass transition temperature (Tg) and thermal expansion coefficient, and DMA characteristics were studied, and mechanical properties such as tensile and flexural tests were performed. AC electrical insulation strength was also tested. The study on thermal property, EMNC_65 was better than EMNC_60 and mechanical ,electrical properties much improved EMNC_60 compared with EMNC_65.

Keywords: Electric fields dispersion, EMNC (epoxy/micro/nano mixture composites), High voltage heavy electric equipment, Epoxy resins

1. 서 론

여러 종류의 알루미늄실리케이트 (aluminosilicate) 즉, 제올라이트 (zeolite), 벤토나이트 (bentonite), 카올린 (kaoline) 그리고 마이카 (mica) 등이 고전적 고분자 콤포지트로서 사용되어져 왔고, 그것들은 단가를 줄이기 위해서 뿐만 아니라 여러 가지 특성 즉, 전기적 절연, 저장탄성률 (modulus), 경도 (hardness), 열적 안정성 (thermal stability), 기계적 강도 등의 특별한 특성을 제공하여 왔다 [1-4]. 요즘에는, 다층 층상 실리케이트들이 나노크기 정도에서 고분자 매트릭스에 도입하여 왔고 그리고 그중 가장 잘 알려진 것

으로 몬모릴로나이트 (montmorillonite), 사포나이트 (saponite)와 핵토나이트 (hectorite)가 있다 [5-7]. 그들은 일반적으로 나노 크기화된 벌크타입으로 고분자 매트릭스 내로 주입되어 판상처럼 생긴 단층으로 분리될 수가 있다. 고분자 매트릭스 내 나노 입자로서 역할을 하기 위한, 치수는 (20~1,000)×(20~1,000)×1 nm이다. 그들을 서로 분리시키기 위해서는 실리케이트 단층 사이 즉, 층간 사이 (intergalleries)로 고분자 체인들을 침투시켜야 하며, 이들 층간 분리되는 정도에 따라 삽입 (intercalated) 그리고 박리 (exfoliated) 되는 나노 콤포지트로 설명한다. 이들 층간 사이 분리 정도에 따라 열적, 전기적, 기계적 특성의 차이가 크게 나타나게 된다 [5,6].

최근에는 많은 연구자들이 나노 크기화된 필러의

a. Corresponding author: jjpark@joongbu.ac.kr

혼합에 의해 에폭시 매트릭스의 전기적 특성 향상에 대한 연구가 보고되어져 왔다 [8-10]. 우리 이전의 연구에서 에폭시 나노 콤포지트가 삽입된 실리케이트의 첨가에 의해 놀랄만한 향상을 나타내었다 [10]. 그리고 Tanaka와 공동 연구자들 [9]이 칩대평판 구조 하에서 에폭시 층상 실리케이트 나노 콤포지트가 무층진인 경우에 비하여 상대적으로 향상된 절연의 특성을 갖고 있음을 보고하였다. 또한 에폭시/마이크로입자/나노입자가 혼합된 콤포지트의 경우 낮은 열적팽창과 기계적 특성 그리고 전기적 특성 향상이 있음을 보고한바 있다 [11].

본 연구에서는 에폭시/마이크로 실리카/나노층상 실리케이트 콤포지트에 대한 마이크로 실리카의 충전량 변화 (EMNC_60: 에폭시수지/마이크로 실리카 60 wt% (292.5 phr)/나노층상 실리케이트 (1.5 phr) 콤포지트, EMNC_65: 에폭시수지/마이크로 실리카 65 wt% (362.14 phr)/나노층상 실리케이트 (1.5 phr) 콤포지트)를 통한 열적, 기계적, 전기적 특성을 검토하였다. 이는 향후 적용하고자 하는 고압 충전기기인 몰드타입 변압기, 계기용 전류기, 계기용변압기, 가스 스위치 기어 (gas switching gear) 그리고 포스트에자 등 고압 전력기기에 적용하기 위하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

연구에 사용된 원료는 상업용 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) 타입 에폭시 수지, YD-128 (Kukdo Chem. Co.)이 사용되어졌다. 그 수지의 그램당 량 (equivalentweight)은 184~190이고, 점도는 25°C에서 11,500~13,500 cps이다. 경화제는 상품명으로 HN-2200 (Hitachi Chem. Co.)인 Me-THPA (3- or 4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride)가 사용되었다. 그것은 충전기기 분야에 광범위하게 사용되고 있는 것이다. 경화촉진제로서 BDMA (benzyl-dimethyl amine, Kukdo Chem. Co.)가 사용되었다. 그리고 층상 실리케이트로서 Cloisite 10A (Southern Clay Products, Inc., USA)가 다층 실리케이트로서 사용하였으며 이것은 일종의 4가 암모늄으로서 2MBHT (dimethyl-benzyl-hydrogenated tallow quaternary ammonium)를 자연적인 몬모릴로나이트 (montmorillonite)에 유기화시킨 것이다. 그것은 사용하기 전 진공오븐에서 120°C×24 hr 건조하였다. 마이크로 실리카는 CA-0020으로 평균입도 크기는 2 μm 제품을 사용하였다.

2.2 에폭시-마이크로-나노-혼합 콤포지트 제조

EMNC_60은 에폭시 수지에 마이크로 실리카 60 wt% + 나노층상 실리케이트 1.5 phr를 의미한 것이며, 그리고 EMNC_65은 에폭시 수지에 마이크로 실리카 65 wt% + 나노층상 실리케이트 1.5 phr를 의미한 것이다. 이들 EMNC_60과 EMNC_65를 제조하기 위하여 각각 DGEBA (100 g) 마이크로 실리카 (292.5 phr)와 마이크로 실리카 (362.14 phr)를 충전시킨 후 500 rpm으로 기계적교반기 (agitator)를 이용하여 혼합하였다. 그리고 전기장 분산법 [12]을 이용하여 에폭시/층상 실리케이트 나노입자를 분산시켜 THPA (80 g) 그리고 BDMA (0.9 g)를 200 rpm으로 균질한 혼합이 되도록 하였다. 두 개의 콤포지트를 더하여 2 마력 고속 교반기로 5,000 rpm의 속도로 콤파운드를 혼합시킨 후, 그 후 진공 오븐 내에서 탈기포 처리되었다. 1차 경화조건으로 120°C×2 h, 완전경화를 위하여 2차 경화 조건으로 150°C×24 hr로 후경화하였다. 교류전기장은 다음과 같은 조건을 갖는 고전압 발생 장치에 의하여 발생시켰다.

- (1) 전극 간 거리: 50 mm
- (2) 적용고전압: 11 kV
- (3) 적용 전원주파수: 1 kHz
- (4) 적용시간: 60 min

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

3.1.1 TEM

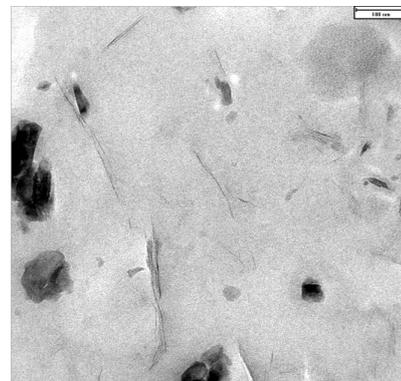


Fig. 1. Inner Morphology of EMNC_60.

그림 1에서는 나노입자인 층상 실리케이트와 마이크로 실리카 입자인 필러가 혼합된 EMNC_60와 EMNC_65의 내부구조 배열을 확인하기 위해 전자 현미경으로 직접 관찰된 ENMC_65의 내부조직 구조를 보이고 있다.

조성비는 위에서 언급한 바와 같이 나노층상실리케이트 1.5 phr와 마이크로 실리카 65 wt%가 혼합한 복합체이며 저배율인 100 nm에서 관찰하였다. 층상실리케이트 나노 입자의 완전한 박리로 인하여 개개의 나노 입자로 분산되어진 것을 볼 수가 있다. 또한 마이크로 입자와 나노 입자가 균질한 분산이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이런 내부 구조는 전기적, 기계적, 열적 특성의 향상을 가져오게 되어, 산업재료로서 이용 가능한 절연재료로 평가할 수가 있다 [13].

3.2 열적 특성

3.2.1 유리전이온도

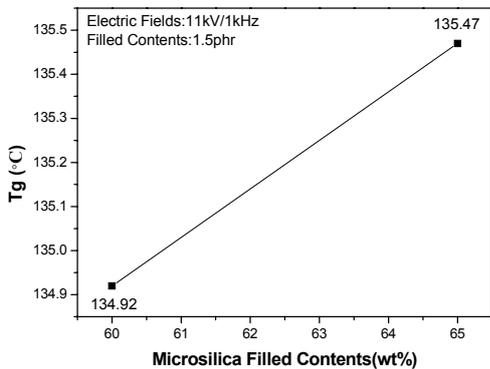


Fig. 2. Glass transition temperature of EMNC_60 and EMNC_65.

그림 2에서는 에폭시 나노층상 실리케이트와 마이크로 실리카 혼합된 콤포지트의 EMNC_60, EMNC_65의 유리전이온도 특성을 나타내었다. 나노층상 실리케이트 1.5 phr로 일정하게 하였고, 마이크로 실리카 충전율이 60 wt%에서 65 wt%로 증가할 때 유리전이온도는 미약하지만 0.55°C가 향상되었다. 이와 같은 유리전이온도의 증가는 마이크로 입자 또는 나노 입자가 단독으로 영향을 미치기 보다는 큰 입자와 작은 입자의 시너지 작용에 의한 것으로 판단된다. 입자단독 즉, 나노 입자와 마이크로 입자의 경우보다 유리

전이온도가 향상됨은 이들 입자를 혼합하였을 때, 마이크로 입자 사이에 나노 입자가 충전되어 들어감으로써 입자들 사이의 유동성을 방해하고, 고분자 사슬의 anchoring 효과를 크게 하기 때문으로 여겨진다. 이는 상용화 측면을 고려할 때 마이크로와 나노 입자의 적절한 혼합은 고분자의 이동성을 크게 억제시켜 유리전이온도가 상승된 것으로 보여진다.

3.2.2 열팽창계수

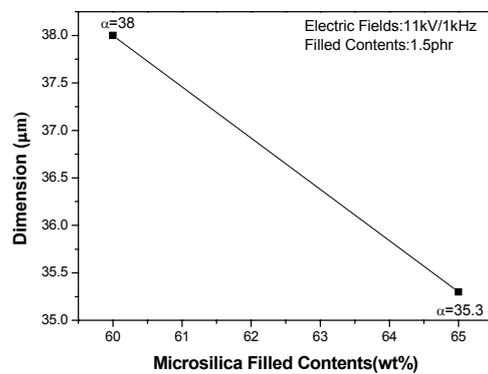


Fig. 3. Coefficient of expansion for EMNC_60 and EMNC_65.

그림 3에서는 에폭시 전기장으로 분산 처리된 나노층상 실리케이트와 마이크로 실리카 혼합된 EMNC_60과 EMNC_65 신재료에 대한 열팽창계수 특성을 나타내고 있다. 마이크로 실리카 충전함량이 증가할수록 38 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 에서 35.3 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 로 계수값이 낮아지는 결과를 얻었다. 그 차이는 2.7 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 감소하는 결과이다. huntsman spec의 경우 몰드변압기에서는 34~40 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 을 사용하고 있다. 몰드변압기 금속 도체에 보통 사용하고 있는 알루미늄의 열적 팽창 계수는 24 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이다. 본 논문에 나타내지 못하였지만 에폭시 마이크로 콤포지트 (EMC)의 경우 열팽창 계수 38.3 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이었다. 그러나 EMNC_60과 EMNC_65의 경우 마이크로 콤포지트 65 wt%에 비하여 더욱 낮아지는 결과를 얻었으며, 알루미늄 보다는 약간 높은 열팽창계수를 나타내었다. 금속 도체로서 낮은 열팽창계수를 갖는 것은 충전기기 장치에서 에폭시 절연재료로서 매우 중요한 특성 중 하나다. 에폭시 수지는 보통 몰드 알루미늄이나 동 도체에 일반적으로 이용되어진다. 열팽창 계수 차이가 크게 되면 도체와 에

폭시 계면에서 열 사이클에 기인하여 박리가 만들어 질수 있다. 그래서 에폭시 수지는 도체처럼 낮은 열 팽창 계수를 얻기 위하여 마이크로 필러의 많은 양을 충전하게 된다. 마이크로 실리카 내에 나노입자의 조밀하게 충전된 내부구조가 낮은 열팽창계수에 크게 기여한다.

여러 연구자들의 연구 결과 층상실리케이트를 포함한 폴리아마이드 또는 폴리이미드 기반 나노 콤포지트의 열팽창계수는 기본 에폭시수지 보다 더 더욱 작았다고 보고하고 있다. 그 이유는 고분자체인 완화 이동도 (relaxation mobility)가 고분자/실리케이트 계면을 제한하기 때문이다 [14,15].

3.2.3 DMA 특성

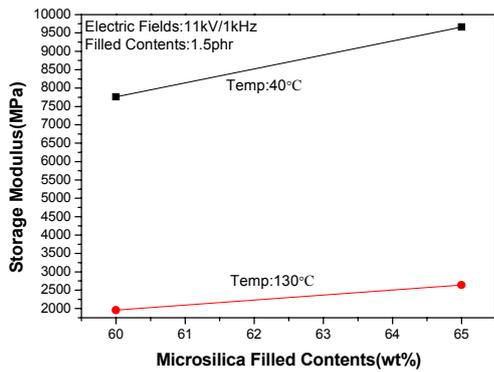


Fig. 4. DMA storage modulus for EMNC_60 and EMNC_65.

그림 4에서는 EMNC_60과 EMNC_65 대한 저장탄성율의 특성을 나타내고 있다. 마이크로 실리카의 충전함량에 따른 DMA 저장탄성율 (storage modulus) 특성으로, 40°C 유리상에서는 7,759 MPa에서 9,663 MPa로 1,904 MPa이 향상되었고, 130°C 고무상에서는 678 MPa가 향상된 결과를 얻었다. 또한 마이크로 실리카 충전함량 60 wt%에서 실란 미처리된 경우와 실란 처리된 경우 40°C 유리상태에서는 7,759 MPa에서 8,302 MPa로 678 MPa 저장 탄성율이 증가되었다. 130°C 고무상태에서는 2,001 MPa에서 2,863 MPa로 862 MPa 증가를 가져왔다.

이처럼 전기장으로 분산시킨 층상실리케이트 나노입자의 완전한 박리의 결과는 고분자체인 완화 이동도가 에폭시층상 실리케이트 계면에서 이동도를 제한

하는 효과에 기인되어져, 유리상태 및 고무상태 저장탄성율의 증가를 가져오게 된 결과로 사료된다.

3.3 기계적 강도 특성

3.3.1 인장 강도

그림 5와 표 1에서는 EMNC_60과 EMNC_65의 기계적 인장 강도 특성을 와이블플롯으로 나타내었다. 형상파라미터는 와이블플롯에서 fitted line의 기울기로서 동질성의 특성을 의미하는 것이다.

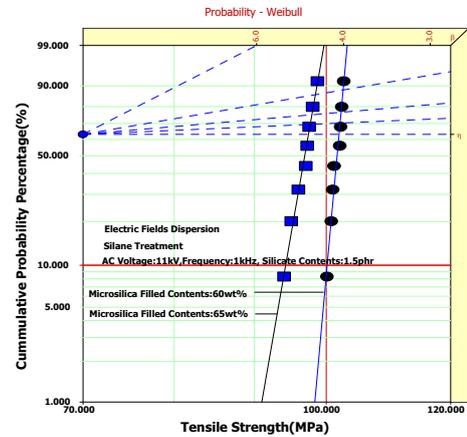


Fig. 5. Tensile strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Table 1. Weibull Plot Table of Tensile Strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Types	Tensile Strength		
	shape parameter	scale parameter (MPa)	B10 (MPa)
EMNC_60	128.86	101.9	100.1
EMNC_65	67.07	97.42	94.3

fitted line의 기울기가 크면 클수록 더욱더 시편의 균질한 절연파괴강도 특성을 의미하는 것이다. 이는 충전기기의 절연시스템을 설계하는데 매우 유리하게 사용하게 된다. 그리고 스케일 파라미터는 63.2%의 누적확률 (%)에서 인장강도를 나타낸 값이며, B10 수명은 기울기의 최하위 10% 교점에서 인장강도 값을 의미하는 것이다.

EMNC_60에서 EMNC_65로 마이크로실리카 충전함량이 증가함에 따라 63.2%의 누적분포인 스케일 파

라미터는 101.9 MPa에서 97.4 MPa로 감소한 결과를 얻었으며, 형상 파라미터 특성값은 128.86에서 67로 감소되었다. 이는 균질성이 낮아서 스케일 파라미터가 감소한 결과를 나타내었다. 이는 응집과 미소 보이드의 불충한 제거 그리고 마이크로 충전함량이 높은 결과 약간의 응집된 부분이 존재된 것으로 고려된다. 이처럼 입자의 응집은 재료에서 약점이 되어지고, 응집이 재료의 강도를 감소시키는 중요한 요인이 된다 [16].

3.3.2 굴곡 강도

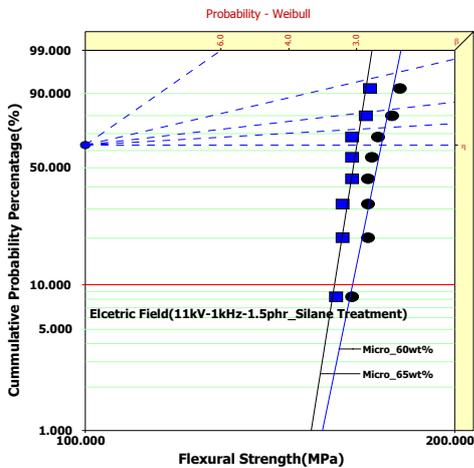


Fig. 6. Flexural strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Table 2. Weibull plot table of flexural strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Types	Tensile Strength		
	shape parameter	scale parameter (MPa)	B10 (MPa)
EMNC_60	41.6	174.3	165.1
EMNC_65	53.7	166.5	159.7

그림 6과 표 2에서는 EMNC_60과 EMNC_65의 기계적 굴곡강도 특성을 와이블 플롯으로 나타내었다.

EMNC_60에서 EMNC_65로 마이크로 실리카 충전함량이 증가함에 따라 63.2% 누적분포인 스케일 파라미터는 174.3 MPa에서 166.5 MPa로 감소한 결과를 얻었다. 이 결과로부터 충전함량이 증가할수록 오히려 7.8 MPa이 감소되는 결과를 얻었다. 인장강도의 경우처럼 스케일 파라미터 특성값이 감소하는 이유는 응집과 미소 보이드의 불충한 제거와 마이크로 충전

함량이 높은 결과 약간의 응집된 부분이 존재된 것으로 사료된다.

3.4 전기적 특성

3.4.1 교류절연파괴 강도

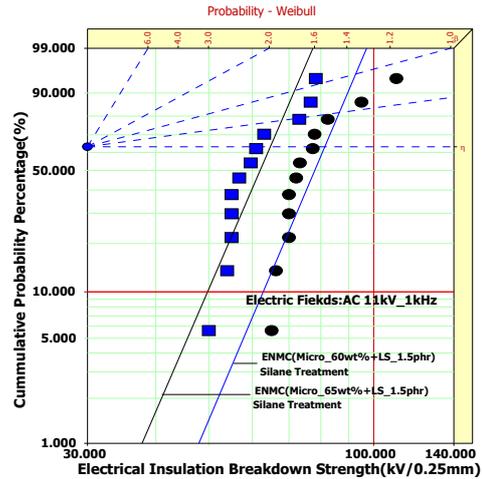


Fig. 7. AC insulation breakdown strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Table 3. Weibull plot table of tensile strength for EMNC_60 and EMNC_65.

Types	Tensile Strength		
	shape parameter	scale parameter (MPa)	B10 (MPa)
EMNC_60	8.68	81.41	62.6
EMNC_65	8.52	64.74	49.0

그림 7과 표 3에서는 EMNC_60과 EMNC_65의 AC절연파괴 강도, 기계적 굴곡강도 특성으로 와이블 플롯 및 특성값을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 전극 간 거리는 0.25 mm 극간 거리로서 구대구 전극을 사용하였으며, 승압속도는 1 kV/s의 속도로 절연이 관통 파괴될 때까지 승압하였다. 측정 시 주위 환경온도는 상온상태에서 실시하였고, 최대한 건조한 날씨에 파괴를 실시하였다. 절연파괴에 사용한 샘플 개수는 12씩 사용하였으며, 그 결과 값은 모두 와이블 플롯으로 표시하였다. 현재 산업에 사용되고 있는 실제 충전 함량으로서 열팽창계수의 극복과 기계적 특성의 향상을 위해서 과다한 충전함량을 충전하고

있다. 본 연구에서 누적분포가 63.2%인 스케일 파라미터 값은 전극 간 거리 0.25 mm에서 EMNC_60의 경우 81.41 kV/0.25 mm를 나타내었고, EMNC_65에서는 64.74 kV/0.2 mm의 결과를 얻었다. 이는 EMNC_65에 비하여 EMNC_60은 25.78%가 향상된 결과이다. 또한 B10수명은 누적분포가 10%에 이르는 값으로 충전기기의 절연성능에 주요한 요소로 작용하고 있다. 이유는 전압이 인가되어 전력기기로서 상시 서비스될 때 절연과피의 주요부분은 가장 약점이 되는 부분에서 파괴가 일어난다. 한번의 절연과피가 발생되면 대전전사태 및 전력공급에 큰 차질을 가져오기 때문에 가장 약한 부분의 절연성능을 나타낸 지표로 보여진다. 그런 이유로 B10수명은 매우 중요한 파라미터이다.

본 연구 결과에서 EMNC_60의 경우 형상파라미터를 고려한 경우 62.6 kV/0.25 mm이었고, EMNC_65에서는 49.6 kV/0.25 mm의 결과를 얻었다. 이는 EMNC_65에서 EMNC_60일 때 26% 향상되는 결과이다.

이유는 내부구조의 관찰의 결과에서 볼 때 EMNC_60의 경우 나노입자의 완전한 분산과 마이크로입자의 균질한 분산으로 인하여 치밀한 조직을 갖고 있음을 볼 수가 있었다. 이는 TEM의 영상에서 보여주었듯이 기계적 특성에서도 인장강도 및 굴곡강도 경우처럼 파괴강도가 낮아지는 원인은 일반적으로 층상 실리케이트 나노입자가 균질하게 분산 즉, 완전한 박리가 일어나게 되면 특성을 향상을 기대할 수 있다. 그러나 과도한 마이크로입자의 충전으로 미분산된 경우와 응집된 부분이 존재하였음을 알 수 있었다 [17].

4. 결론

전기장 분산법을 이용한 에폭시-나노층상 실리케이트의 완전히 박리된 분산을 이루었고, 마이크로 실리카를 다량 충전시킨 에폭시/마이크로 실리카/나노층상 실리케이트 복합체를 제조하였다. 그 결과 구조적, 열적, 기계적, 전기적 특성에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1 구조적 특성 (TEM 분석)

EMNC_60의 경우 저배율인 100 nm에서 관찰하였다. 층상 실리케이트 나노입자의 완전한 박리로 인하여 개개의 나노입자로 분산되어진 경우를 볼 수가 있

다. 또한 마이크로 입자와 나노입자가 균질한 분산이 이루어졌음을 알 수 있었다. 그러나 EMNC_65의 경우는 마이크로 토핑이 어려워 관찰할 수 없었다.

4.2 열적 특성

유리전이온도의 경우 EMNC_60과 EMNC_65의 경우 유리전이온도 증가는 미약하였다. 그러나 열팽창계수의 경우는 EMNC_60에서 EMNC_65로 증가할수록 2.7 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 감소하는 결과를 얻었다. 또한 온도 변화에 따라 저장탄성율에 대한 결과 유리상태에서나 고무상태에서 충전함량이 증가할수록 크게 증가되었다.

4.3 기계적 특성

EMNC_60의 경우 EMNC_65에 비하여 마이크로 충전함량이 증가할수록 오히려 인장 및 굴곡강도가 감소하는 결과를 얻었다. 이는 EMNC_60의 경우 TEM의 영상을 보여줄 수 있었지만 EMNC_65의 경우 보여줄 수가 없었다. 그렇지만 EMNC_60의 경우 완전한 나노입자의 분산을 가져왔지만, EMNC_65의 경우 미분산된 경우 또는 응집된 부분이 완전 분산되지 못한 부분이 존재하는 원인으로 보여진다.

4.4 전기적 특성

EMNC_60에 비하여 EMNC_65의 경우 63.2% 누적 확률의 스케일 파라미터의 절연과피 강도는 81.41 kV/0.25 mm에서 64.74 kV/0.25 mm로 16.94 kV/0.25 mm 감소 (25.78%)되었다. 반대로 표현하면 EMNC_60이 EMNC_65 보다 25.78% 향상되었음을 의미하는 것이다. 이에 대한 이유는 기계적 강도와 전기적 절연과피 강도와 상관관계를 가질 수 있다. 나노입자의 완전한 분산은 기계적, 전기적 강도를 향상시키지만 미분산된 경우 또는 응집된 경우가 존재할 때 절연과피 강도 및 기계적 강도가 감소되는 원인이 된다.

REFERENCES

- [1] J. Y. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **39**,1993(1999)
- [2] T. Seçkin, A. Gültek, M. G. İçduygu, and Y. Önal, *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, **84**, 164 (2002).
- [3] F. Lin, G. S. Bhatia, and J. D. Ford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1901 (1993).
- [4] J. Y. Lee and H. K. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 410 (2004).
- [5] D. J. Suh and O. O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2143 (2002).
- [6] L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, and D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000).
- [7] K. Varlot, E. Reynaud, M. H. Kloppfer, G. Vigler, and J. Varlet, *J. Polym. Sci.: Part B***39**, 1360 (2001).
- [8] J. J. Park, S. S. Kwon, and J. Y. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, 135 (2011).
- [9] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, R. Kido, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **13**, 445 (2006).
- [10] C. Zou, J. C. Fothergill, and S. W. Rowe, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **15**, 106 (2008).
- [11] J. J. Park, C. H. Lee, J. Y. Lee, and H. D. Kim, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **18**, 667 (2011)
- [12] J. J. Park and J. Y. Lee, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **17**, 1516 (2010).
- [13] R. Sarathi, R. K. Sahu, and P. Rajeshkumar, *Mat. Sci. Eng.*, **A445**, 567 (2007).
- [14] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **13**, 319 (2006).
- [15] L. E. Nielsen, *Particulate-filled Materials* (Marcel Dekker, New York, 1974) p. 379.
- [16] J. K. Nelson and J. C. Fothergill, *Nanotechnology*, **15**, 586 (2004).
- [17] S. Singha and M. J. Thomas, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **15**, 12 (2008).