

중전기용 Epoxy/SiO₂ 나노복합재료의 유전분산 연구

Study on Dielectric Dispersion of Epoxy/SiO₂ Nanocomposites using High Voltage Generator

안준호¹, 박재준^{2,a}

(Joon Ho Ahn¹ and Jae-Jun Park^{2,a})

Abstract

Recently, Nanotechnology becomes a major issue in most part of industries. Nanotechnology is expected to develop various application products due to nano material mixed composites is improved physical and electrical properties compared to conventional composites materials. Dielectric and insulation materials need to develop and improve like other field about nanotechnology. In this paper, we reported dielectric dispersion by size(no filler, 1.2 μ m, 500 nm, 10 nm), frequencies(60, 120, 1 kHz), and temperatures(30~170 $^{\circ}$ C). Dielectric constant of composites materials with filler shows higher than composites materials without filler and increased depending on rising temperatures in low frequency region. It was the effect that nano-filler and impurities in composites contributed to electrical conductivity. And dielectric properties depending on temperatures shows to change in low frequency region dramatically. We analyzed interfacial polarization in low frequency region(10^{-2} Hz) and oriented polarization in high frequency region(10^{-5-6} Hz) on composites materials.

Key Words : Nanocomposites, Epoxy resin, Dielectric dispersion, SiO₂, Frequency response

1. 서 론

최근 나노 기술의 발달로 기존의 절연재료보다 크게 향상된 특성을 가지는 재료의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 발전기 및 고압전동기 절연재료는 고진압화, 대용량화, 소형화 및 신뢰성 향상을 위해 주 절연재료에 대한 연구 개발이 반드시 필요하다. 게다가 발전기는 오랜 기간 사용함에 따라 열적 열화, 부분 방전 열화, 부하변동 및 기동정지 등에 발생하는 응력을 견딜 수 있는 내절연 기술이 필요하다.

현재 고압회전기 고정자 권선 절연재료는 대부분 마이카에 절합제와 보강재를 혼합하여 테이프 형태로 제작하고 있다. 고압회전기 고정자 권선의

절연 열화 상태와 열화 정도를 평가하기 위해서는 절연저항, 유전정접 및 부분방전 등을 측정하고 있는데, 절연재료에 있어서 유전율은 가능하면 작은 것이 좋으며, 또한 교류전압을 절연하는 경우, 유전체손을 억제하기 위해 $\tan \delta$ 가 작은 것이 유리하다[1].

에폭시를 이용한 복합절연재료의 개발은 국내에서도 1990년대 많은 발전을 이루었으며, 다양한 연구개발을 통해 그 특성에 관한 연구논문이 많이 발표되었다. 특히 에폭시는 경화제와 충전제를 혼합하여 에폭시의 단점을 보완하는 많은 기술개발이 이루어졌다[2,3].

그러나 최근 나노재료를 활용한 나노복합재료의 개발은 기존의 마이크로 크기의 충전제를 이용한 복합재료보다 향상된 성능을 가진 복합재료의 개발에 대한 기대를 갖게 하였다. 1990년에 Okada[4]에 의해 처음으로 고분자 기지에 나노입자를 혼합한 Nylon-6/clay를 제조하였으며, 2002년 Nelson [5] 등은 에폭시에 세라믹 입자를 혼합한 재료의

1. 홍익대학교 과학기술연구소

2. 중부대학교 전기전자공학과

(충남 금산군 추부면 대학로 101)

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

접수일자 : 2007. 3. 7

심사완료 : 2007. 3. 15

전기절연특성에 관한 논문을 통해 마이크로 크기의 복합재료보다 개선된 재료의 개발을 이루어 내었다. 또 Imai[6] 등은 고분자에 층상 실리케이트를 혼합한 구조를 통해 향상된 절연특성을 나타내는 재료를 선보였다.

유전재료에 교류전계를 인가하여 재료의 특성을 살펴보는 방법은 과거부터 유용하게 사용했던 재료의 전기적인 특성을 살펴보는 방법이며, 유전특성을 통해 재료의 물성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 유전율을 비롯한 나노절연재료의 유전특성은 고분자 기지에 혼합된 충전제에 의해 그 특성이 변화하게 되는데, 고분자와 충전제 간의 결합상태에 따라 유전율의 변화를 살펴볼 수 있다.

본 연구에서는 에폭시 기지에 나노크기의 실리케이트 입자를 혼합하여 복합재료를 제조하였으며, 이에 따른 유전율과 유전분산에 관하여 살펴보았다.

2. 실험

실험에 사용된 에폭시 수지는 정도이엔피(주)에서 구입한 EXR225로 낮은 점도(6000~8500)와 분자량이 182~186인 변성 에폭시 수지를 사용하였고, 산무수물계 경화제를 사용하였다.

본 연구에서는 에폭시 수지에 혼합되는 충전제의 효과적인 분산 및 탈포를 위해 Kotobuki사의 원심분리방식이 채택된 Ultra Apex Mill 분산기를 이용하여 분산 및 탈포를 진행하였다.

나노분말은 N&A Materials INC.에서 구입한 SiO₂ 1.2 μm, 500 nm, 10 nm 분말을 이용하였다. 나노분말을 분산시키기 위해 IPA(Iso-Propyl Alcohol)와 배합하여 챔버 내 믹서와 고속교반기를 이용하여 1시간 동안 교반된 혼합액을 ZnO₂ Separator에서 응집된 나노입자를 분쇄하여 원하는 고품분의 농도에 맞을 때 분산체가 출력되도록 하였다.

시편 제작은 에폭시 기지에 충전제를 5 wt% 혼합하여 분산 및 탈포 하였다. 이후 시편 제작에 사용된 금형에 혼합액을 넣고 다시 한번 기포 제거를 위해 진공오븐 내에서 탈포를 진행하였다.

경화시간은 1차와 2차에 걸쳐 진행하였으며, 각각 120 °C에서 2시간, 10시간 동안 경화하여 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 크기에 따른 유전율을 살펴본 그림이다. 각각 무충진, 500 nm, 그리고 10 nm 크기의 충전제를 혼합하여 시료를 제작하였다. 그림에서

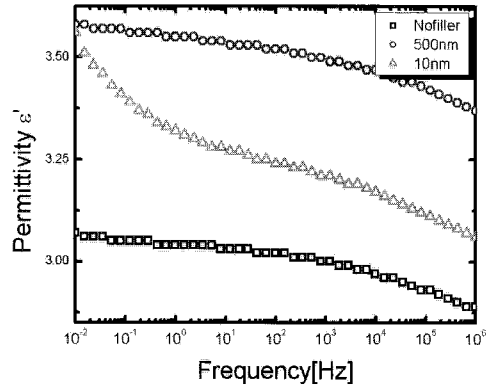


그림 1. 30 °C일 때, 충전제 크기별 에폭시/SiO₂ 나노복합재료의 주파수에 따른 유전율.

Fig. 1. At 30 °C, permittivity depending on frequency of epoxy/SiO₂ nanocomposites by size of fillers.

보는 바와 같이 무충진 시료가 더 낮은 유전율을 나타내었다. 이는 최근 발표되는 논문의 결과와는 다른 결과인데, 이에 대한 원인으로서는 나노충진제의 분산과 뭉침현상이 원인으로 지목되고 있다. 하지만 아직 나노충진제를 혼합하여 제조한 시료들의 유전율 감소현상이 정확히 어떤 메커니즘에 의한 것인지에 대한 점과 이것이 나노효과에 의한 유전율의 감소인지에 대한 명확한 결론이 나지 않은 상태이다. 향후 연구를 통해서 나노크기의 충전제에 의한 유전율의 감소에 대한 원인 규명이 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

또 그림 1에서 낮은 주파수 영역에서 나타나는 10 nm 크기 충전제의 경우 주파수에 증가에 따라 약 10⁻¹ Hz부근에서 유전분산이 나타나고 있고, 다시 10^{5.6} Hz부근에서 유전분산이 나타나고 있다. 보통 유전분산은 10⁻²~10² Hz 사이에서 계면분극을 나타내고, 10⁵~10⁶ Hz 부근에서는 배향분극을 나타낸다. 그림 1에서처럼 무충진, 500 nm, 10 nm 시료 모두 10^{5.6} Hz 부근에서 배향분극에 의한 유전분산이 나타나고 있으며, 10⁻² Hz 부근에서 나타나는 계면분극에 의한 유전분산은 무충진이나 500 nm크기의 복합재료에 비해 SiO₂ 나노충진제에서 더 쉽게 계면분극 현상이 일어나는 것을 알 수 있다.

그림 2는 150 °C일 때, 충전제 크기별 에폭시/SiO₂ 복합재료의 유전율을 나타낸 그림이다. 그림 1에서처럼 1 Hz이하의 낮은 주파수 영역에서 상온일 때에 비해 큰 차이를 나타내고 있으며, 이는 온도가 증가하면서 계면에서 충전제와 고분자 매트

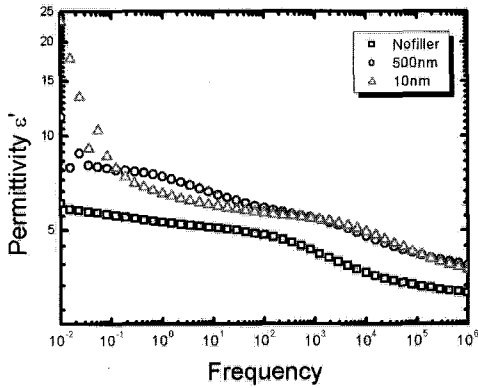


그림 2. 150 °C일 때, 충전제 크기별 에폭시/SiO₂ 나노복합재료의 주파수에 따른 유전율.

Fig. 2. At 150 °C, permittivity depending on frequency of epoxy/SiO₂ nanocomposites by size of fillers.

릭스 간에 분극의 영향이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 무충진일 경우, 계면에서의 분극으로 인한 유전분산이 잘 나타나지 않는데 비해, 500 nm와 10 nm 크기의 충전제가 함유된 복합재료의 경우 10⁻² Hz 근처에서 유전분산이 잘 나타나는 것을 알 수 있었다.

또한 온도의 증가에 따라 배향분극이 나타나는 주파수가 더 낮은 주파수 영역으로 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 높은 온도로 인하여 시료가 상전이되어 재료 내의 에폭시 매트릭스와 충전제의 움직임이 활발해졌기 때문으로 해석할 수 있다. 그리고 충전제가 함유된 시료와 무충진 시료의 유전분산 주파수가 다르게 나타난 것은 에폭시 기지 내에 함유된 충전제에 의해 무충진 시료보다 충전제가 함유된 시료가 움직임에 제한을 받기 때문으로 해석된다.

그림 3은 온도에 따른 에폭시/SiO₂ 나노복합재료의 유전율에 관한 그림이다. 충전기기에 사용되는 상용주파수인 60, 120 Hz와 1 kHz에서 온도 변화에 따라 살펴보았다. 그림에서처럼 110 °C까지 주파수에 상관없이 비슷한 유전율을 보였으나, 130 °C에서부터 급격한 유전율의 상승을 보여주고 있다. 또한 150 °C에서 피크를 보이며 가장 높은 유전율을 보이고 있다. 이는 130 °C 근방에서 상전이가 나타난 것으로 보이며, 시료의 측정된 T_g값도 비슷한 값(125 °C)을 보이고 있다.

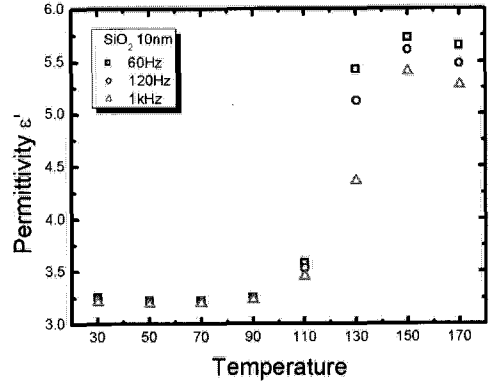


그림 3. 60, 120, 1 kHz일 때, 에폭시/SiO₂(10 nm) 나노복합재료의 온도에 따른 유전율.

Fig. 3. At 60, 120, 1 kHz, permittivity depending on temperature of epoxy/SiO₂ nanocomposites.

그림 4는 30~170 °C까지 온도를 20 °C씩 상승시키면서 주파수에 따른 유전율을 살펴보았다. 그림 3에서처럼 110 °C와 시료의 T_g온도인 130 °C에서 유전율이 증가하여 온도 증가에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 고분자 내 체인과 나노 충전제 간의 계면과 고분자 사이의 구조적 변화, 즉 상전이에 의해 유전율의 급격한 증가를 보이는 것으로 볼 수 있다.

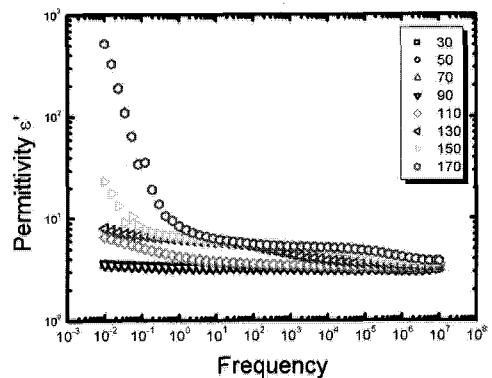


그림 4. 온도별 에폭시/SiO₂(10 nm) 나노복합재료의 주파수에 따른 유전율.

Fig. 4. Permittivity depending on frequency of epoxy/SiO₂ nanocomposites by temperatures.

4. 결 론

지금까지 에폭시/SiO₂ 나노복합재료에서 충전제의 입경 변화 및 측정 주파수, 온도의 변화에 따라서 유전율과 유전분산에 관하여 살펴보았다. 유전율은 무충진 및 나노크기의 충전제가 크게 차이를 보이지는 않았고, 주파수 및 온도에 따른 의존성을 보여주었다. 그리고 나노복합재료가 T_g값에 근방에서 상전이되면서 유전율이 크게 바뀌는 것을 볼 수 있었다. 그리고 주파수 변화에 따라 낮은 주파수 영역(10⁻² Hz)에서 계면분극에 의한 유전분산이 나타나는 것을 볼 수 있었고, 높은 주파수 영역(10^{5~6} Hz)에서 배향분극에 의한 유전분산이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

This work was supported by funded MOCIE (Ministry of Commerce, Industry and Energy : R-2005-7-297).

참고 문헌

[1] 박종정, 김희동, 김희곤, 강도열, 한상욱, “회전기

고정자 권선에서 절연재료의 특성”, 한국전기전자재료학회 1997년계학술대회논문집, p. 328, 1997.

- [2] 김태성, 이진, 이은학, “에폭시 수지의 경화형태와 전기절연특성과의 연관성”, 전기전자재료학회논문지, 3권, 2호, p. 81, 1990.
- [3] 왕종배, 이성일, 이준웅, “에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 산무수물 경화제와 후경화 열처리의 영향”, 전기전자재료학회논문지, 7권, 3호, p. 187, 1994.
- [4] A. Okada, M. Kawakami, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, “Synthesis and properties of Nylon-6/Clay hybrids”, Proc. MRS Symp., Vol. 171, p. 45, 1990.
- [5] J. K. Nelson and J. C. Fothergill, “Internal charge behavior of nanocomposites”, Nanotechnology, Vol. 15, p. 586, 2004.
- [6] T. Imai, Y. Hirano, H. Hirai, S. Kojima, and T. Shimizu, “Preparation and properties of epoxy-organically modified layered silicate nanocomposites”, Proc. IEEE ISEI, p. 379, 2002.