

Polypropylene-SiC 복합재료 제조시 성형압력이 계면 및 열전도도에 미치는 영향

임승원¹ · 이지훈¹ · 이용규² · 이성구³ · 김성룡^{1†}

¹충주대학교 나노고분자공학과, ²충주대학교 화공생물공학과, ³한국화학연구원 정보전자폴리머 연구센터
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 3월 18일 수정, 2009년 3월 18일 채택)

Effect of the Pressure on the Interface and Thermal Conductivity of Polypropylene-SiC Composites

Seung-Won Yim¹, Ji-Hoon Lee¹, Yong-Gyu Lee², Sung-Goo Lee³, and Sung-Ryong Kim^{1†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

²Department of Chemical and Biological Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea,

³Information & Electronics Polymer Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received March 9, 2009; Revised March 18, 2009; Accepted March 18, 2009)

요약: Two-phase 복합재료 계에서 성형압력이 열전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. Polypropylene (PP) 고분자에 열전도성 필러인 Silicon carbide (SiC)를 40 vol% 첨가하여 압력을 0 MPa부터 20 MPa까지 시키면서 PP/SiC 복합재료의 계면과 열전도도의 변화를 관찰하였다. PP/SiC (40 vol%)에서 압력을 0에서 20 MPa를 증가시키기에 따라 복합재료 내부의 기포가 적어지고 고분자-필러와 필러-필러 계면에서의 접촉이 용이해져 포논산란이 감소되고 열전도도는 1.31 W/mK에서 1.86 W/mK로 약 40% 증가함을 확인하였다. 실험을 통하여 얻어진 열전도도 값과 Maxwell식과 Agari식을 이용한 Two-Phase계의 열전도도 예측값을 비교한 결과, 필러간의 상호작용을 고려하는 Agari예측식의 경우에 실험결과와 잘 일치하는 것을 확인하였다.

Abstract: The effect of pressure on the thermal conductivity in two-phase composite system was studied. Thermally conductive polypropylene (PP)/silicon carbide (SiC) composites were prepared by applying various pressures from 0 to 20 MPa. The thermal conductivity of the composite was 1.86 W/mK at 20 MPa, increased by 40% compared to the value of at 0 MPa. It was 9 times higher than that of unfilled polypropylene. It implies the pressure induces the easy path for phonon transport. Also, the experimental values were compared with Maxwell's prediction and Agari's prediction. Agari's prediction gave a better agreement compared to that of Maxwell's prediction due to the consideration of interactions between filler-filler and filler-polymer.

Keywords: thermal diffusivity, thermally conductive composites, polypropylene, silicone carbide

1. 서 론

고분자는 일반적으로 ~0.2 W/mK의 낮은 열전도도를 가지고 있다. 하지만 급속한 전자산업의 발전은 많은 열을 방출하는 소형 전자부품에 사용될 수 있는 높은 열전도도의 고분자 재료를 요구하고 있다[1]. 전자기기의 수명은 온도에 지수함수적으로 감소하며, 온도가 10°C 올라가면 전자디바이스의 수명이 반으로 줄어든다고 보고되어 있다[2,3]. 따라서 전자부품으로

부터 효과적으로 빨리 열을 방출시키어 작동온도를 낮추는 것은 전자 디바이스 성능 및 사용수명에 매우 중요하다.

열방출성이 우수한 고분자를 개발하기 위하여 필러를 첨가한 복합재료에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 주로 사용되어온 열전도성 필러로는 silicon carbide (SiC), aluminum nitride (AlN), boron nitride (BN) 등과 같은 세라믹 재료이며, 이들 재료를 이용하여 전자산업에서 요구되는 고열방출성 재료에 대한 연구가 진행되어 왔다[4-7].

고분자와 같은 비금속재료에서의 열전도는 포논의

[†]Corresponding author: Sung-Ryong Kim (srkim@cjnu.ac.kr)

진동에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있는데, 결정 속의 어떤 격자점을 중심으로 하여 발생하는 원자의 진동은 원자 간의 상호작용에 의하여 일어나며, 한 원자에 머무르지 않고 파로서 재료 내부를 이동하는 것으로 알려져 있다[5,7]. 재료 내부에서 열전달을 방해하는 주요한 인자로는 포논-포논 산란, 경계면 산란, 고분자와 필러 사이의 계면결함에 의한 산란 등이기 때문에 열전도도를 높이기 위해서는 포논 산란을 최소화해야 한다[5,8]. 고분자 내부에서 포논이 쉽게 이동되어 질 수 있는 열전달 경로가 열전도도 향상에 더욱 중요한데 필러의 부피비, 입자크기, 종횡비등과 관련이 있다[5,8-12].

PVDF/AlN 복합재료의 경우에 2 μm 의 AlN을 PVDF 기지재에 50 vol% 함침 시켰을 때 열전도도가 3.68 W/mK까지 증가하였고, 입자와 휘스커를 1 : 3 혼합비로 섞고 60 vol%를 PVDF에 혼합하여 함침 하였을 때 11 W/mK의 높은 열전도도를 나타내었다[5]. Zhou은 BN의 입자크기가 HDPE/BN의 열전도도에 미치는 영향을 알아보았다[7,12]. BN을 35 vol%로 고정시켜 놓고 입자크기를 0.5, 5, 10, 15 μm 등으로 변화시킬 때 열전도도가 각각 1.2, 1.08, 1.06, 1.03 W/mK로 변화되어, 입자크기가 크기가 작을수록 열전도도가 높아진다고 보고하였다[7]. Dawson은 용융된 Polypropylene (PP) 고분자에 대하여 압력의 변화에 따라 변화되는 결정화도가 열전도도에 미치는 영향을 연구하였는데, 20 MPa에서 120 MPa까지 압력을 증가시킬 때 결정화도는 8%에서 23%로 증가하였고, 이때 열전도도는 각각 0.25 W/mK에서 0.31 W/mK로 상승하였다[13].

현재까지 다양한 세라믹 필러 등을 고분자에 적용하여 복합재료의 열전도도에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 발표되었지만, 고분자 복합재료의 압축성형 가공시 압력변화가 계면 및 열전도도에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과는 거의 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 PP기지재에 열전도성 필러인 SiC를 첨가한 PP/SiC 복합재료를 압축성형 가공시의 압력이 복합재료의 계면과 열전도도에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

기지재로는 결정성 열가소성 고분자로 가장 널리 사용되는 PP (Grade: H360F, SK Co.)를 사용하였으며, 녹는점은 164.8°C, 밀도는 0.90 g/cm³, 결정화도는 60.8%였다. 열전도성 필러로는 입자형태인 SiC (Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며 입자크기 분포는 Figure 1에 나타내었다. SiC는 polygon 형태로 평균입경은 22

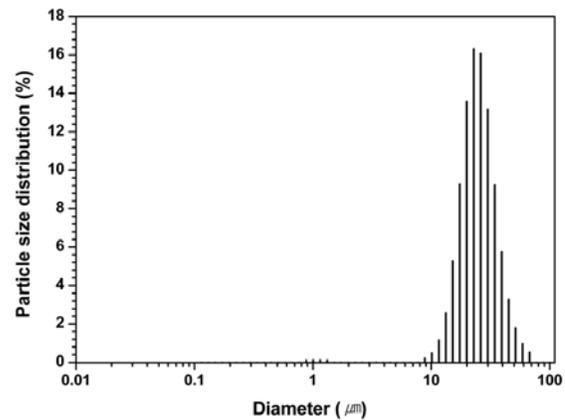


Figure 1. Distribution of SiC particle size.

μm , 밀도는 3.22 g/cm³였으며, 열전도도는 490 W/mK의 높은 열전도도를 가진다[14].

2.2. 시료 준비

기지재인 PP와 필러인 SiC는 추가적인 처리 없이 제조사로부터 입수한 상태로 사용하였다. PP와 SiC를 혼합한 후 Brabender[®] twin blade 믹서에 투입하여 200°C에서 60 rpm으로 10 min간 용융혼련 후 냉각한 PP/SiC 복합재료를 200°C에서 0, 10, 15, 20 MPa의 압력으로 압축을 하여 시트형태로 만들었다. 복합재료의 열확산도를 측정하기 위해 지름 10 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 제작하였으며, 시료제작에 대한 자세한 사항은 본 연구자의 이전 논문에서 찾을 수 있다[15].

2.3. 열확산도 및 열전도도 측정

열확산도는 열이 재료를 통과하는 속도를 측정하는 것으로서 열전도도에 가장 크게 영향을 미치는 요소이다. 본 연구에서 사용한 열확산도 측정 장비는 레이저 섬광법(laser flash method)을 이용한 thermal constant analyzer (Model: TC-7000, ULVAC Co.)였으며, 레이저 펄스를 디스크 형태의 시료 전면에 조사하여 흡수된 열이 두께방향으로 이동되어져 뒷면의 온도를 상승시키는데 뒷면의 온도가 최대가 되는 시간의 half-time을 측정하여 식 (1)로부터 열확산도를 측정할 수 있다.

$$\alpha = 1.38L^2/\pi^2t_{1/2} \quad (1)$$

상기 식에서 α , L , t 는 각각 열확산도, 시료의 두께, 시간이다. 비교적 열전달 특성이 낮은 고분자 시료의 열 방사도를 향상시키기 위해 디스크 시료양면에 graph-ite코팅을 한 후 열확산도를 측정하였다[16,17].

열전도도(k)는 열확산도(α), 밀도(ρ), 비열(C_p)에 의해 결정되어지고 식 (2)와 같다.

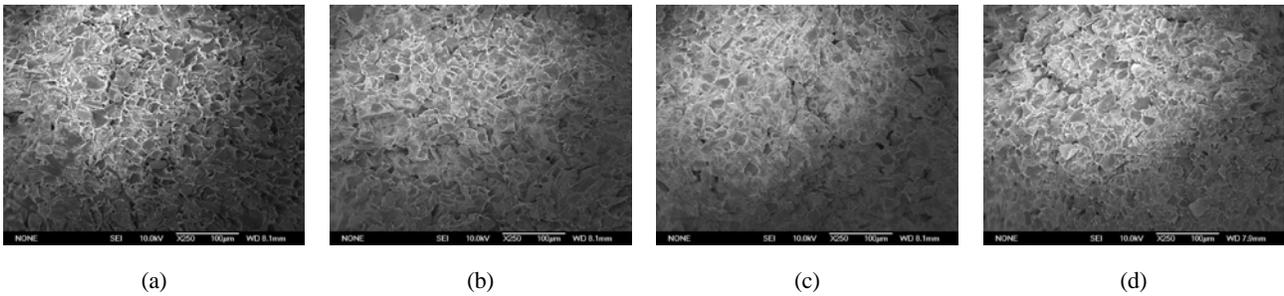


Figure 2. Cross-sectional FE-SEM images of PP/SiC composites at various pressures where, (a) 0, (b) 10, (c) 15 and (d) 20 MPa.

$$k = \alpha \rho c_p \quad (2)$$

2.4. 밀도 및 비열측정

복합재료의 밀도는 Electronic Densimeter (Model: MD-300S, ALFA Mirage Co.)를 이용하여 측정하였다. 복합재료의 비열과 결정화도는 Differential Scanning Calorimeter (Model: 2010, TA Co.)를 이용하여 20 °C/min 온도로 승온시키면서 측정하였으며, 비열의 경우 장비의 오차를 보정하기 위해 표준시료인 사파이어를 사용하였으며, 관계식은 식 (3)과 같다.

$$C_p = \frac{HF \cdot m_{sapphire}}{m_{sample} \cdot HF_{sapphire}} \cdot C_{p(sapphire)} \quad (3)$$

여기서, C_p , m , HF 는 각각 비열, 무게, Heat flow이다.

2.5. Morphology 관찰

복합재료에서 기지재인 PP와 필러인 SiC 계면이 복합재료의 열확산도에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL Co., Model: JSM 6007-F)을 사용하였다. 파단면은 고분자재료의 전하대전 현상을 방지하기 위하여 표면에 스퍼터링 장비(Cressington sputter coater)를 이용하여 수십 nm의 Pt 코팅을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 파단면 관찰

포논의 전달은 재료내부의 기포나 표면결함 등에 크게 영향을 받기 때문에 Two-phase계에서 기지재인 고분자와 필러의 계면의 물리적 접촉은 매우 중요하다[18]. 공기의 열전도도가 0.0024 W/mK로 고분자나 필러에 비해 매우 낮기 때문에 계면에 기포를 가지고 있는 경우, 복합재료의 열전도도는 낮은 값을 나타낸다. Figure 2는 가공 시 압력변화에 따른 PP/SiC 복합

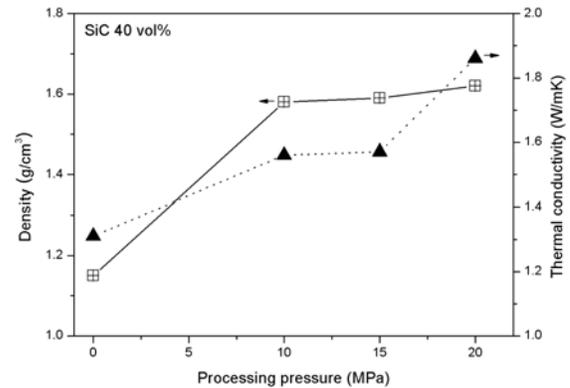


Figure 3. Density and thermal conductivity of PP/SiC at pressures at 0, 10, 15, and 20 MPa.

재료의 파단면을 관찰한 SEM 이미지이다. 40 vol%의 SiC 필러를 포함하는 복합재료이기 때문에 PP 기지재 내부에 SiC가 조밀하게 위치하고, SiC 입자 주위에 기지재인 PP가 둘러싸고 있는 것을 볼 수 있다. 높은 압력을 가하여 만든 PP/SiC 복합재료의 파단면은 조밀한 구조를 보여주고 있으며 압력이 높아짐에 따라 SiC입자와 PP 기지재 사이의 기공이 줄어들어 관찰할 수 있다.

3.2. 밀도

압력에 따른 복합재료의 밀도와 열전도도 변화가 Figure 3에 나타나 있다. 40 vol%에서 부피비를 반영하여 계산한 복합재료의 밀도는 1.83 g/cm³이었으며, 압력이 증가함에 따라 시료의 밀도가 증가하였다. 20 MPa를 가한 시료의 밀도는 1.62 g/cm³으로 압력을 가하지 않은 (0 MPa) 시료의 밀도인 1.15 g/cm³보다 40% 증가하였고, 이론밀도에 근접하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 압력에 의하여 고분자와 필러 계면 사이에 존재하는 기포 등이 감소하고 시료가 Figure 2(d)와 같이 치밀한 구조를 가지기 때문으로 보인다. 20 MPa에서의 측정밀도는 여전히 이론밀도보다는 작은

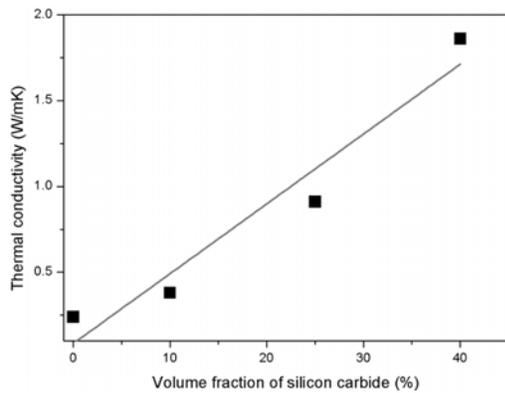


Figure 4. Thermal conductivity as a function of SiC filler content.

데 불완전한 고분자와 필러의 젖음과 미세기포의 존재 등으로부터 기인된 것으로 추정된다.

3.3. 열전도도

Figure 4는 SiC 필러의 부피함량에 따른 열전도도의 변화를 보여주고 있다. 필러의 함량이 많아질수록 SiC의 접촉이 많아지고 열전달 경로를 형성하는 것으로 보인다. 열전도도가 높은 SiC 필러의 부피함량이 증가함에 따라 열전도도가 점차적으로 상승 하였는데, 이러한 필러함량에 따른 점차적인 열전도도 증가는 특정 함량에서 전기전도도가 아주 급격하게 증가하는 percolation현상과 큰 차이를 보인다.

Figure 3는 SiC를 40 vol% 포함하는 복합재료에서 압축압력이 복합재료의 열전도도에 미치는 영향에 대해 나타내고 있다. 복합재료를 용융 후 압축성형 할 때의 압력이 20 MPa로 점차적으로 증가할수록 열전도도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 압력을 가하지 않은 시료에서는 Figure 2(a)와 같이 세라믹 필러인 SiC와 PP의 계면에 공극이 존재하게 되고 이러한 공극에서 포논 산란 현상이 일어나는 것으로 보인다. 하지만 압력이 증가하면서 복합재료 내부에 존재하는 기공이 줄어들고(Figure 2(d)), 필러와 고분자 기지재 계면에 있는 공극이 줄어들어 포논이 산란되는 현상을 감소시키는 것으로 보인다. 이러한 현상은 티타네이트 처리에 의한 필러의 계면 특성을 향상과 기포의 감소로 인해 열전도도가 증가했다는 Zhou의 결과와도 일치한다[18]. 또한 압축가공을 할 때 가해진 압력은 필러와 필러의 접촉을 증가시켜 복합재료의 열전달 경로를 용이하게 만들어 주는 것으로 생각된다. 20 MPa이 주어졌을 때의 열전도도와 열확산도는 각각 1.86 W/mK, 0.00796 cm²/sec로 압력이 주어지지 않았을 때의 1.31 W/mK, 0.0056 cm²/sec 보다 42% 이상 증가하였다.

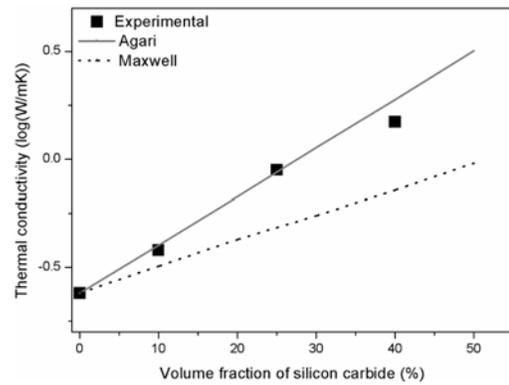


Figure 5. Comparison of predicted and experimental values on the thermal conductivity of PP/SiC composite.

3.4. 열전도도 예측과 비교

Figure 3에서 15 MPa까지는 압력의 증가에 의하여 밀도의 증가가 생기고 이와 비례하여 열전도도가 직선적으로 변화하는 것을 관찰 할 수 있다. 하지만 20 MPa경우에는 Figure 3과 같이 밀도의 증가는 거의 없는데 비하여 열전도도는 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 포논의 효과적인 열전달 경로가 형성되었기 때문으로 판단된다. 실험을 통하여 얻은 열전도도를 Two-phase계의 열전도도를 예측한 Maxwell식과 Agari식을 비교하였다. Maxwell식은 기지재 내에 서로 상호작용이 없는 구상 입자를 충전하였을 때 적용될 수 있는 열전도도 예측식으로 식(4)와 같으며 다음과 같다[19].

$$k_c = k_m \frac{k_f + 2k_m + 2\phi(k_f - k_m)}{k_f + 2k_m - \phi(k_f - k_m)} \quad (4)$$

여기서 k_m , k_c 는 기지재의 열전도도와 복합재료의 열전도도이다.

Agari 식은 준경험적(semi-empirical) 예측식으로 식(5)와 같다[19,20].

$$\log K_c = V_f C_2 \log K_f + V_p \log K_p C_1 \quad (5)$$

여기서 K_c 는 복합재료의 열전도도를 나타내며 K_f , K_p 는 각각 필러의 고유한 열전도도 그리고 고분자의 열전도도를 나타낸다. V_f , V_p 는 고분자와 필러의 부피함량을 나타내며 C_1 값은 필러가 고분자의 결정화도나 결정 사이에 영향을 주어 고분자의 열전도도를 변화시키는 것으로 필러가 함유된 시료에서 K_p 를 $K_p \cdot C_1$ 으로 대신한다. C_2 값은 기지재 내부에서 필러들의 연속적인 연결 상태를 형성하는 것과 관련이 있다. C_1 값은 1에 가까울수록 필러에 의한 결정화도 변화가 없다는 것을 나타내며 C_2 값은 1에 가까울수록 고분자 내에서의 필러 입자에 의한

열전달 경로가 쉽게 형성되는 것을 의미한다[19]. PP/SiC 복합재료를 통해 얻은 열전도도 값을 이용하여 식 (5)와 같은 선형 방정식을 구하고, Y절편 값을 통해 C_1 값을 얻고, 이로부터 C_2 값을 구하였으며, 본 연구의 PP/SiC 계에서 C_1 , C_2 값은 각각 0.9842, 0.6074였다. 한편, Maxwell식은 필러간의 상호작용을 고려하지 않는 식으로서 10 vol% 이상의 필러함량에서 실험을 통해 얻은 열전도도 값보다 낮은 예측 결과를 보여 주고 있다.

4. 결 론

열전도성 세라믹 필러인 SiC는 기지재인 PP 내에 양호하게 분산이 되었으며 필러의 양이 증가할수록 열전도도가 증가하였다. PP에 SiC를 40 vol%를 첨가하고 다양한 압축압력으로 만든 PP/SiC 복합재료의 파단면을 관찰한 결과 압력이 증가함에 따라 기공의 분포 및 크기가 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 또한, 시료를 가공할 때의 압력은 복합재료 내의 공극의 발생을 줄여주며 SiC 필러간의 접촉면을 증가시켜 주는 역할을 하여 밀도와 열전도도가 증가하였다. 복합재료의 열전도도는 필러가 첨가되지 않은 PP가 0.24 W/mK의 열전도도를 나타낸 반면에 SiC를 40 vol% 첨가한 복합재료의 열전도도는 1.3 W/mK로 증가하였으며, 20 MPa의 압력을 가하여 제조한 복합재료의 열전도도는 1.86 W/mK로 42% 증가하였다. 압력에 의해 열전도성 필러와 PP사이의 접촉과 필러와 필러사이의 접촉이 용이해져 포논 전달이 효과적으로 이루어지는 것으로 보인다.

필러간의 상호작용이 없는 것을 가정한 Maxwell 예측 식은 10 vol% 까지는 실험값과 근접한 결과를 예측하였으나 그 이상의 필러를 첨가한 시료에 대해서는 실험값보다 낮은 열전도도 값을 예측하였다. 하지만, 필러-필러, 고분자-필러의 상호작용을 고려한 Agari 예측식에 따른 열전도도는 40 vol%까지 실험결과와 근접한 값을 나타내었다. 본 연구의 결과는 열의 효율적인 방출이 필요한 heat sink나 전자디바이스의 하우징 등의 개발에 사용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다. 또한, 본 연구는 지식경제부의 부품소재기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 본 실험에 사용된

PP 재료를 제공해 주신 (주)SK에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. S. Luyt, J. A. Molefi, and H. Krump, *Polym. Degrad. Sta.*, **91**, 1629 (2006).
2. L. C. Sim, S. L. Ramanan, and H. Ismail, *Thermochim. Acta*, **430**, 155 (2005).
3. I. Krupta, I. Novak, and I. Chodak, *Synthe. Met.*, **145**, 245 (2004).
4. W. Zhou., S. Qi., Q. An., H. Zhao., and N. Liu., *Materials Research Bulletin*, **14**, 1863 (2007).
5. Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, *Composites: Part A*, **32**, 1749 (2001).
6. D. H. Kim, M. H. Kim, J. H. Lee, J. H. Lim, B. C. Lee, K. M. Kim, J. M. Park, and S. R. Kim, *Materials Science Forum*, **544**, 483 (2007).
7. W. Zhou, S. Qi, H. Li, and S. Shao, *Thermochimica. Acta*, **452**, 36 (2007).
8. P. Dashora and G. Gupta, *Polymer*, **37**, 231 (1996).
9. D. M. Bigg, *Metal-filled Polymers*, Marcel Dekker, New York (1986).
10. G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, *Composites: Part A*, **37**, 727 (2006).
11. L. E. Nielsen, *Industrial & Engineering Chemistry EC Fundamentals*, **13**(1), 17 (1974).
12. W. H. Kim, J. W. Bae, I. D. Choi, and Y. S. Kim, *Polymer Engineering and Science*, **39**(4), 756 (1999).
13. A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay, *Polymer Testing*, **25**, 628 (2005).
14. S. L. Shindé (Ed.) and J. S. Goela (Ed.), *High Thermal Conductivity Materials*, Springer, New York (2006).
15. 김성룡, 임승원, 김대훈, 이상협, 박종만, *접착 및 계면*, **9**(3), 7 (2008).
16. W. N. Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, *Polymer Testing*, **24**, 628 (2005).
17. A. P. F. Albers, T. A. G. Restivo, L. Pagano, and J. B. Baldo, *Thermochimica Acta*, **370**, 111 (2001).
18. W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu, and Z. Guo, *J. Applied Polymer Sci.*, **112**, 1695 (2009).
19. Y. Agari and T. Uno, *J. Applied Polymer Sci.*, **30**, 2225 (1985).
20. Y. Agari and T. Uno, *J. Applied Polymer Sci.*, **32**, 5705 (1986).