

Biomimetic Preparation of Boron Nitride /PMMA Composite

Kyung Mok Nam, Yoon Joo Lee, Bo Yeon Kim, Woo Teck Kwon, Soo Ryong Kim,
Dong Geun Shin, and Young Hee Kim[†]

Energy Efficient Material Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received February 10, 2014; Revised March 7, 2014; Accepted March 10, 2014)

생체모방기술을 이용한 Boron Nitride /PMMA 복합체 제조

남경목 · 이윤주 · 김보연 · 권우택 · 김수룡 · 신동근 · 김영희[†]

한국세라믹기술원 에너지효율소재센터

(2014년 2월 10일 접수 ; 2014년 3월 7일 수정 ; 2014년 3월 10일 채택)

ABSTRACT

Nacre is an organic-inorganic composite material; it is composed of CaCO_3 platelet and protein. The microstructure of nacre is a matrix that is similar to bricks and mortar. Technology inspired by nature is called biomimetic technology. In this study, to make high thermal conducting ceramic composite materials using biomimetic technology, a porous green body was prepared with BN platelets. PMMA was infiltrated into the porous green body to make a composite. The microstructure of the composite was observed with FESEM, and the thermal properties were measured. The thermal conductivity of the prepared organic-inorganic composite was $4.19 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Key words : Biomimetics, BN platelet/PMMA composite, Thermal property

1. 서 론

나노 기술과 바이오 기술 등 최첨단 기술들의 발달에 의해 자연 생물체의 미세 구조 및 원리가 파악되기 시작한 지금, 생체 모방을 통한 신개념 소재를 개발하려는 다양한 시도가 시작되고 있으며 이를 생체모방기술 (Biomimetic technology)이라 부른다.¹⁻⁷⁾

전복 껍질은 웬만한 충격에도 잘 부서지지 않는 초고강도 세라믹소재이다. 일반적으로 세라믹소재는 1000°C 이상의 고온에서 소결을 해야 150 MPa 정도의 기계적 강도를 나타내지만 전복껍질은 상온의 바닷물 속에서 만들어지면서도 세라믹 소결체보다 2배 이상 높은 기계적 강도를 갖는다. 이와 같은 이유는 전복 껍질은 길이 약 $10 \mu\text{m}$, 두께 약 $0.5 \mu\text{m}$ 크기의 탄산칼슘 타일 수천 개가 매우 규칙적으로 쌓여 있는 형태이며 각 타일은 단백질 접착제로 단단하게 붙어 있다.⁸⁾

전자제품의 소형화, 고집적화에 따른 용량 증가 등의 이유로 전자 제품에서의 열방출은 매우 심각한 문제이다.

전자제품에 사용되는 방열소재는 높은 열전도도가 필요할 뿐 아니라 낮은 열팽창 계수가 요구된다. 금속의 경우는 좋은 열전도도를 가지는 물질이지만 높은 열팽창계수를 가지므로 반도체용 방열소재로는 부적합하다. 유무기 복합재료의 경우 많은 전자기기에서 발생하는 열방출 물질로 매우 유용하다.⁹⁾ 열 전도성 충전제로 흔히 사용되는 세라믹 재료에는 알루미늄 나이트라이드 (AlN), 실리콘 나이트라이드 (Si_3N_4), 보론 나이트라이드 (BN) 등이 있다.

Hexagonal 보론나이트라이드는 흑연과 비슷한 육방정계 구조를 가지고 있어 판상형으로 자라며 화학적 물리적 성질이 흑연과 비슷하여 화학적 안정성이 우수하고 열전도도가 120 W/m 로 매우 높으나 흑연과는 달리 전기적 절연체이다. 또한 판상형태로 자라는 보론나이트라이드는 복합체의 열전도도를 높이고자 할 때 적합한 filler이다. 판상형의 보론나이트라이드는 적층을 통하여 면과 면사이의 넓은 접촉이 이루어지고 이를 통하여 빠른 열전도가 이루어진다(Fig. 1). 구형의 충전제가 필러로 사용된 복합체의 경우 필러 표면의 굴곡으로 인해 고분자 기질의 표면 근처에서 열의 흐름선이 압축되었다가 다시 퍼지기 때문에 열전도도의 저하 현상이 나타난다.¹⁰⁾

본 연구에서는 생체모방기술을 이용하여 판상형의 보론나이트라이드와 PMMA(Polymethylmetacrylate)를 사용

[†]Corresponding author : Young Hee Kim

E-mail : yhkocim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2472 Fax : +82-2-3282-2430

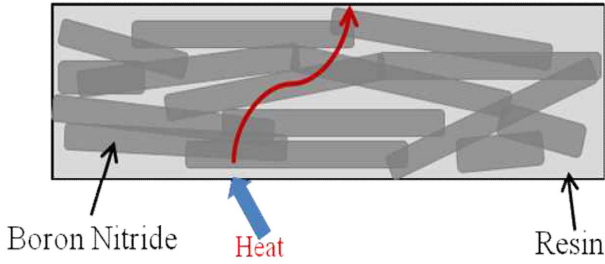


Fig. 1. Proposed heat transfer of Boron Nitride platelet/PMMA composite.

하여 높은 열전도성을 갖는 유무기 복합 소재를 제조한 후 제조한 복합체의 미세구조를 주사현미경으로 관찰하고 열적특성을 측정하였다.

2. 실험방법

생체모방기술을 이용한 BN/PMMA 복합재료를 제조하기 위한 출발물질로 Boron Nitride 판상입자 (chang sung corporation), methylmetacrylate (MMA) monomer (99%, Aldrich), benzylperoxide (99%, Aldrich) 그리고 phenolic resin (99%, Kolon)이 사용 되었다. 10 g의 Boron Nitride 판상입자와 1 g의 phenolic resin을 바인더로 사용하여 에탄올 용매 하에서 잘 섞은 후 1톤 프레스를 사용하여 Ø12.70 두께 3 mm로 성형하였다. Boron Nitride 판상입자 성형체의 강도를 높여 주기 위하여 150°C에서 6시간 동안 경화하여 손으로 눌러 부서지지 않을 정도의 강도를 갖는 판상형의 Boron Nitride 판상입자가 적층된 다공성 지지체를 얻었다. Boron Nitride 판상입자 다공성 지지체를 80°C의 MMA 경화용 촉매인 benzylperoxide가 5% 용해된 MMA/benzylperoxide 용액을 Boron Nitride 판상입자 사이에 infiltration시키고 경화시켰다. 또한 추가적으로 200°C에서 압력을 가해주면서 warm press하여 판상형 무기입자가 적층된 성형체의 내부의 기공을 제거하고 입자의 배열성을 보다 향상 시켜주었다. Fig. 2에 본 실험에 출발물질로 사용한 Boron Nitride 판상입자의 주사현미경사진 및 본 실험에서 제조한 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체의 사진을 나타내었다. 또한 Fig. 3에 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체 제조과정을 도식화하여 나타내었다.

Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사현미경 (JSM-6700F, JEOL)을 사용하였고 TG (TGA 4000, Perkin Elmer)를 사용하여 복합체의 내열성을 확인하였다. 또한 복합체의 열전도도 특성을 보기 위하여 laser flash 기술을 적용하는 LFA427(Leading Thermal Analysis)를 사용하였고 Boron Nitride 판상입자 / PMMA 복합체는 아르키메데스방법을 사용해 밀도를 측정하였으며 각각의 복합체를 상온에서 측정해 신뢰도를

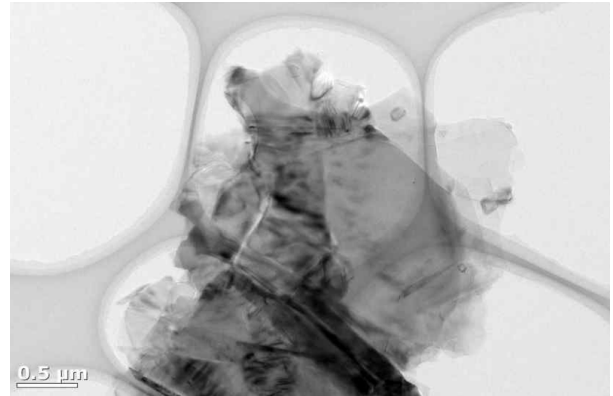


Fig. 2. Boron Nitride platelet as a starting material.

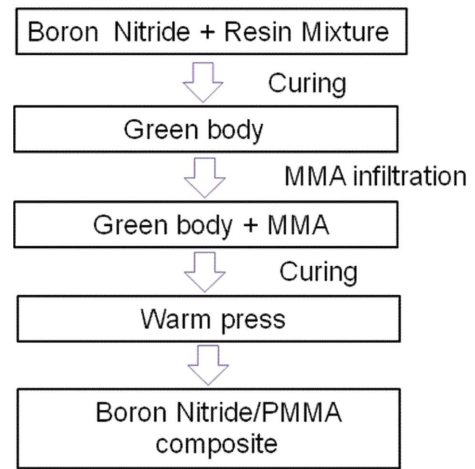


Fig. 3. Process for preparing Boron Nitride platelet/PMMA composite.

Table 1. Thermal Conductivity Data of Boron Nitride /PMMA Composite

Sample	Specific gravity (g/cm ³)	Temp. (°C)	Thermal conductivity
1	1.72		3.93
Boron Nitride / PMMA composite	2	Room temperature	4.36
	3		4.76
	4		4.21
	5		3.71

높여주기 위해 3 point씩 측정된 평균치를 열전도율 값으로 수치화하였다.

3. 결과 및 고찰

Kou 연구팀은 입자크기 다양한 알루미늄을 충전제로 사용하여 폴리실록산과 유무기복합소재를 제조하여 1.45 W/mK의 열전도성을 갖는 소재를 발표하였으며 이 때, 충전제의 크기에 따른 고분자 복합재료의 열전도도는

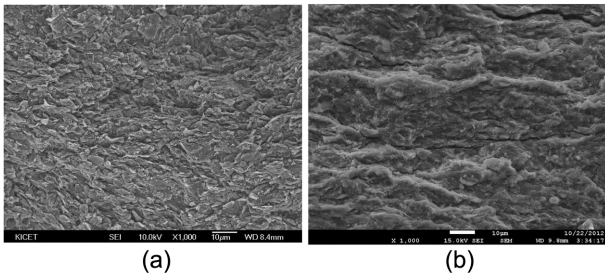


Fig. 4. SEM images of BN-PMMA composite (a) before warm press and (b) after warm press.

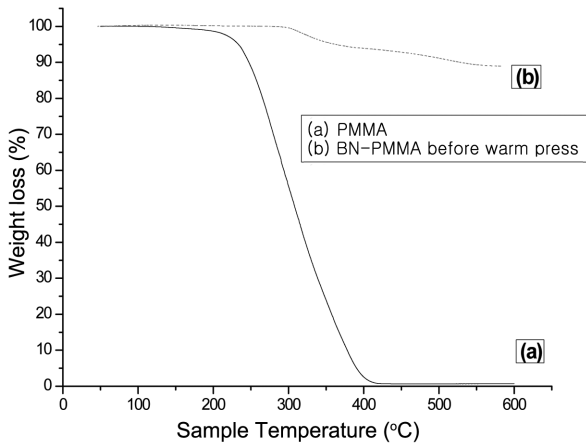


Fig. 5. TG data of PMMA and Boron Nitride platelet/PMMA composites.

충전제의 크기가 작아질수록 증가하는 모습을 보였는데, 이는 고분자에 충전된 충전제의 크기가 작아질수록 단위 부피당 충전제가 차지하는 표면적이 넓어지고 이에 따라 열이 충전제를 따라 이동할 수 있는 통로가 많아지게 되면서 복합재료의 열전도도는 상승하는 것으로 확인하였다.¹⁰⁾

Wattanukul 연구팀은 BN/epoxy 복합소재를 제조함에 있어서 유무기 결합력을 증진시키기 위하여 BN 입자 표면을 polystyrene 또는 polymethyl methacrylate로 표면처리후 에폭시와 복합체를 제조하였다. 그 결과 표면 처리전에는 1.5 W/mK의 열전도도를 나타내었으나 표면처리후 2.69 W/mK로 열전도도가 증가됨을 보여 주었다.¹¹⁾

본 연구에서는 판상형태의 충전제를 사용하여 자연에 존재하는 전복껍질과 유사한 규칙적인 미세구조를 통하여 복합체의 빠른 열전달을 유도하고자 하였다(Fig. 1). 출발물질로 사용한 Boron Nitride 판상입자는 SEM 관찰결과 길이 5~10 μm, 두께 0.5~1 μm로 전복껍질을 구성하고 있는 CaCO₃ 판상입자와 매우 유사하였다(Fig. 2). Boron Nitride 판상입자와 phenolic resin을 바인더로 사용하여 Boron Nitride 성형체를 제조하고 경화 후 MMA/benzylperoxide 용액을 함침시키고 PMMA로 전환시켜 유무기복합체를 제조하였다. 제조한 Boron Nitride 판상입자

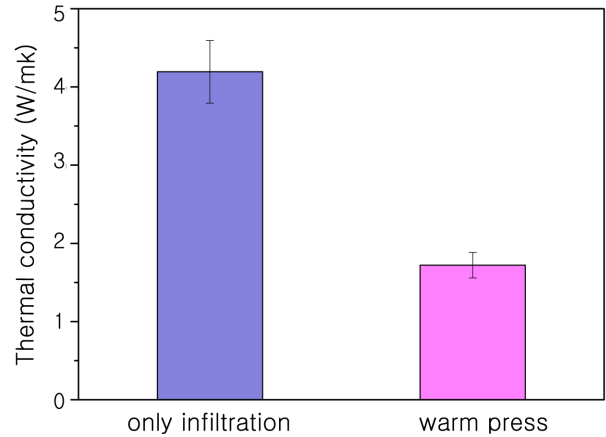


Fig. 6. Thermal conductivity data of Boron Nitride platelet/PMMA composite before and after warm press process.

/PMMA 복합체의 미세구조를 주사현미경으로 관찰해본 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 Boron Nitride 성형체를 MMA/benzylperoxide 용액을 함침시키고 PMMA로 전환시킨 후 미세구조를 나타낸것으로 판상입자들이 무질서하게 적층되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 그 후 판상입자의 배향성을 높이기 위하여 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체를 100°C, 10 MPa 그리고 200°C 20 MPa 두 단계에 걸쳐 warm press를 시행하였다. 그 결과 판상입자의 배향성은 향상 되었으나 라미네이션이 일어나 판상입자들 사이에 크랙이 관찰되었다(Fig. 4(b)). Fig. 5에 PMMA 및 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체의 대기하에서 열분석 데이터를 나타내었다. PMMA 자체는 200°C 부터 열분해가 일어나기 시작하며 250°C 부근에서는 급격한 무게감소를 보여주었다. 하지만 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체의 경우 300°C까지도 무게변화를 보이지 않고 안정하였으며 350°C에서 열분해가 일어나기 시작하였고 일반적인 유무기복합소재의 세라믹 함량이 5~20%인 것에 비교하면 본 연구에서 제조한 판상입자를 사용한 생체모방 유무기복합소재의 경우 매우 높은 세라믹함량을 보여 주었으며 열적안정성도 고분자에 비하여 월등한 것을 알 수 있었다.

BN/PMMA 복합체의 경우 열전도성을 측정된 결과 warm press후 4.19 W/mk 에서 1.81 W/mk로 감소 하였음을 확인 하였다(Fig. 6). Warm press를 시도하였을 시 복합체 내부의 치밀화로 인해 열전도도가 증가 할 것으로 기대하였으나, warm press 공정 시 높은 압력으로 인하여 복합체 내부에 lamination이 일어나 오히려 열전도도가 낮아진 것으로 판단된다. 이 같은 이유는 Fig. 1에서 보는바와 같이 Boron Nitride/고분자 복합체의 열전도는 판상입자를 통해 전달되나 warm press후 샘플에서는 SEM 결과에서 보여지는바와 같이(Fig. 4(b)) 시료 내부의 균열에 의해 열

전달이 용이하지 않아 열전도도가 1.8 W/mk로 감소하게 된다. 향후 warm press 공정시 압력 조절을 통하여 치밀한 BN/PMMA 복합체를 제조할 경우 열전도도의 향상이 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 생체모방기술을 이용하여 유무기 경량 복합 소재를 제조하기 위하여 Boron Nitride 판상입자/PMMA가 적층된 다공성 지지체를 제조하고 입자사이에 MMA를 함침하고 경화 시켜 고강도 복합소재를 제조하였다. 제조한 복합체의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과 길이 5~10 μm , 두께 0.5~1 μm 의 Boron Nitride 판상입자/PMMA가 잘 적층 되어 있으며 판상입자 사이에 PMMA가 기공 없이 채워져 있음을 확인하였다.

Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체는 일반적인 고분자/세라믹 복합재료보다 열분해 데이터를 관찰한 결과 PMMA 자체는 200°C부터 열분해가 일어나지만 Boron Nitride 판상입자/PMMA 복합체의 경우는 300°C 까지도 무게변화를 보이지 않아 생체모방 유무기복합소재의 경우 열적안정성도 고분자에 비하여 월등히 증진함을 알 수 있었다.

Acknowledgment

이 논문은 교육과학기술부의 융합과이오니아 사업 (No. 2010-0019468)과 산업통상자원부 에너지기술개발사업 (2013 T00100021)에 의하여 지원 되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, and D. E. Morse, "Control of Crystal Phase Switching and Orientation by Soluble Mollusc-shell Proteins," *Nature*, **381** [6577] 56-8 (1996).
2. M. E. Launey, E. Munch, D. H. Alsem, H. B. Barth, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "Designing Highly Toughened Hybrid Composites through Nature," *Acta Mater.*, **57** [10] 2919-32 (2009).
3. E. Munch, M. E. Launey, D. H. Alsem, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials," *Science*, **322** [5907] 1516-20 (2008).
4. L. J. Bonderer, A. R. Studart, and L. J. Gauckler, "Bio-inspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films," *Science*, **319** [5866] 1069-73 (2008).
5. A. Chandra, L. S. Turng, K. Li, and H. X. Huang, "Fracture Behavior and Optical Properties of Melt Compounded Semi-transparent Polycarbonate(PC)/alumina Nanocomposites," *Composites, Part A*, **42** [12] 1903-09 (2011).
6. S. Zhao, L. S. Schadler, R. Duncan, H. Hillborg, and T. Auletta, "Mechanisms Leading to Improved Mechanical Performance in Nanoscale Alumina Filled Epoxy," *Compos. Sci. Tech.*, **68** [14] 2965-75 (2008).
7. H. Liu, H. Ye, T. Lin, and T. Zhou, "Synthesis and Characterization of PMMA/Al₂O₃ Composite Particles by in Situ Emulsion Polymerization," *Particuology*, **6** [2] 207-13 (2008).
8. K. M. Nam, Y. J. Lee, W. T. Kwon, S. R. Kim, H. M. Lim, H. S. Kim, and Y. H. Kim, "Preparation of Al₂O₃ Platelet/PMMA Composite and Its Characterization(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **49** [5] 438-41 (2012).
9. J. Hong and S. E. Shim, "Trends in Development of Thermally Conductive Polymer Composites," *Appl. Chem. Eng.*, **21** [2] 115-28 (2010).
10. W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, and J. Kou, "Effect of the Particle Size of Al₂O₃ on the Properties of Filled Heat-conductive Silicone Rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, **104** [2] 1312-18 (2007).
11. K. Wattanakul, H. Manuspiya, and N. Yanumet, "Effective Surface Treatments for Enhancing the Thermal Conductivity of BN-Filled Epoxy Composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, **119** [6] 3234-43 (2011).