



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2020년 2월  
석사학위 논문

# 재활용 가능한 고방열 고분자 복합소재의 개발

조선대학교 대학원

탄소소재학과

신 하 은



# 재활용 가능한 고방열 고분자 복합소재의 개발

Recyclable Polymer Composite with High Thermal  
Conductivity

2020년 2월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

신 하 은

# 재활용 가능한 고방열 고분자 복합소재의 개발

지도교수

임 종 국

공동지도교수

고 문 주

이 논문을 이학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2019년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

신 하 은

## 신하은의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 임 종 국 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

2019년 11월

조선대학교 대학원

## 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
Abstract .....	vi

### 제1장 서 론

1.1. General Overview .....	2
1.2. 고 열전도성 고분자 복합소재 .....	5
1.3. 참고문헌 .....	6

### 제2장 *h*-BN filler를 갖는 고방열 고분자 복합소재의 제조 및 특성

2.1. 실험	
2.1.1. 시 약 .....	10
2.1.2. Polyhexahydrotriazine (PHT) 합성 .....	11
2.1.3. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재 제조 .....	12
2.1.4. 측 정 .....	13
2.2. 결과 및 고찰	
2.2.1. PHT 합성 및 분석 .....	14

2.2.2. 열전도도 .....	22
2.2.3. PHT의 화학적 분해를 통한 $h$ -BN 회수 .....	34
2.3. 참고문헌 .....	41
제3장 결론 .....	43
제4장 부록	
논문 .....	46
Conference .....	47

## List of Table

Table 1. 기존 및  $h$ -BN-PHT 복합소재로부터 회수된  $h$ -BN의 원소 조성 · 39

## List of Figures

Figure 1. 고분자 복합소재의 열전도도 .....	5
Figure 2. Poly(hexahydrotriazine) (PHT)의 합성 경로 .....	15
Figure 3. PHT의 FT-IR spectra .....	16
Figure 4. PHT의 DMA curves .....	18
Figure 5. PHT의 DSC thermogram .....	19
Figure 6. PHT의 (a) 초기, (b) 파쇄, (c) 재성형한 샘플 .....	20
Figure 7. PHT의 TGA curve .....	21
Figure 8. PHT와 <i>h</i> -BN 표면 사이의 상호 작용을 이해하기 위한 (a) PHT 와 (b) PHT의 질소 원자 대신 탄소 원자를 갖는 유사체의 올리 고머 단위 분자 구조와 (c), (d) <i>h</i> -BN 표면 위 각 분자의 평면도, (e), (f) <i>h</i> -BN 표면 위 각 분자의 확대 측면도 .....	23
Figure 9. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재의 열전도도와 <i>Nielson</i> 방정식을 사용한 모 델 예측 .....	26
Figure 10. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재의 반경( $K_{//}$ ) 및 축( $K_{\perp}$ ) 방향 열전도도 .....	27
Figure 11. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재의 이방성 열전도도로부터 추정된 <i>h</i> -BN 필 러의 정렬도 .....	29
Figure 12. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재의 단면 SEM 이미지 .....	30
Figure 13. <i>h</i> -BN-PHT 복합소재의 가열 시간에 따른 열적외선 이미지 .....	32

Figure 14. *h*-BN-PHT 복합소재의 가열 시간에 따른 온도 변화 ..... 33

Figure 15. PHT 및 *h*-BN-PHT 복합소재가 산성 용액에서 분해되는 모습 .. 35

Figure 16. 기존 및 *h*-BN-PHT 복합소재로부터 회수된 *h*-BN의 라만 spectra ..... 37

Figure 17. 기존 및 *h*-BN-PHT 복합소재로부터 회수된 *h*-BN의 XPS survey scan ..... 38

Figure 18. PHT의 여러 유기 용매에의 내성 ..... 40

## ABSTRACT

### Recyclable Polymer Composite with High Thermal Conductivity

Shin Haeun

Advisor : Prof. Lim, Jong Kuk, Ph.D.

Co-Advisor : Prof. Goh Munju, Ph.D.

Department of Carbon Material,

Graduate School of Chosun University

Polymers have been widely adapted as matrix incorporating relatively heavy but functional fillers to produce more practically useful materials with lighter weights in composite industries. To address tremendous needs for developing efficiently heat dissipating material with lightweights, a new class of polymer poly(hexahydrotriazine) (PHT) possessing recyclable and malleable characteristics was synthesized for incorporating model functional hexagonal boron nitride (*h*-BN) filler. A unique mechanical property (such as plasticity) of the PHT at elevated temperatures was confirmed by dynamic mechanical analysis (DMA). The final composite with highly aligned filler was prepared via simple hot pressing, as a result of a good interfacial interaction between the matrix and the filler along with shear force generated upon manufacturing the composite. the composite exhibited a high thermal conductivity of 13.8 W/mK. By chemically depolymerizing the matrix, the *h*-BN could be recovered from the composite without physical/chemical denaturation of the filler. Quality of the *h*-BN was evaluated by performing raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), indicating the recovered filler can be used again for the future in various composite fields.

# 제1장

# 서론

# 제1장 서론

## 1.1 General Overview

지난 수십 년 동안 전자기기 관련 산업들은 "무어의 법칙 (Moore's law)"을 충족시키기 위해 더 큰 전력 및 기능들을 더 작은 크기의 기기에 포함 시키기 위해 끊임없이 노력하였다 [1]. 전자기기, 자동차 등 여러 산업에서 소형화, 다기능화 및 경량화를 목표로 지속적인 개발이 이어지고 있다. 기술이 향상되면서 소재의 고집적화가 이루어지고 있으며, 현재까지 더 작은 전자기기를 제조하기 위한 다양한 최첨단 리소그래피 및 공정 전략이 개발되었다 [2-5]. 이에 따라 작동 중에 전자 장치로부터 더 많은 열이 발생하게 되는 반면에, 이러한 고기능성 소형화 전자기기로부터 발생하는 많은 열을 해결하기 위한 효율적인 방열 소재는 상대적으로 개발이 미비하다. 이러한 전자기기에서 효율적으로 방열이 되지 않으면, 기기 과열, 기기 수명 단축, 신뢰성 및 효율성 저하, 심지어 기기의 폭발까지도 초래할 수 있다 [6].

방열 소재는 열전도도가 높은 물질의 특성을 이용하여 전자기기 내부에서 발생하는 열을 외부로 전달 또는 방출시키는 역할을 한다. 기기의 열원으로부터 전달된 열은 방열 소재 내에서 고온 영역에서 저온 영역으로 전달되며, 열전도도가 높을수록 열을 더욱 빠르게 외부로 방출할 수 있게 된다. 방열 소재는 집적 회로와 같은 열원과 히트 싱크 등의 열 방출 장치 사이에 삽입되어 두 구성 요소 사이의 열 전달을 향상시키는 데 이용될 수 있다. 이러한 역할을 하는 재료를 열 계면 재료 (Thermal Interface Material, TIM)라고 하며, 다양한 원료와 형태로 응용된다.

최근에는 전자기기의 경량화 및 유연 소자 수요의 급증에 따라 가벼우면서도 효율적인 방열 소재 개발이 주목받고 있다. 기존에는 3 - 8 W/mK 범위의

열전도도를 갖는 복합소재로 은과 같이 높은 열전도도를 지닌 금속 필러와 경화성 유기액체의 단순 혼합물들이 열 계면 재료 (TIM)로 사용되어왔다 [7, 8]. 그러나 전기전도성의 금속 기반 TIM은 일반적으로 고가이며 중량이 무겁고 외기에서 산화 작용을 겪기도 한다. 무엇보다 이러한 전기전도성 물질 일부가 회로에 유입되면 회로의 오작동 및 손상을 유발할 수 있다. 따라서, 금속 소재를 대체할 수 있는 높은 열 전도성을 갖는 가벼운 재료의 개발이 끊임없이 요구되었으며, 이에 따른 해결책으로, 알루미늄 등의 금속 산화물 또는 질화붕소와 같은 세라믹과 같이 열전도성 물질이지만 전기적으로 절연성인 필러를 포함한 고분자 복합소재들이 개발되어 TIM으로 사용되고 있다 [9-12].

금속 또는 전기전도성 물질을 이용한 복합소재의 문제점을 개선할 수 있는 가벼우면서도 높은 열전도도를 갖는 고분자 복합소재를 제조하기 위해서는 고 열전도성 필러가 필수적이다. 상대적으로 낮은 열전도도를 갖는 고분자 매트릭스와 높은 열전도도를 갖는 열전도성 필러를 혼합하여 매트릭스와 필러의 장점을 극대화한 고분자 복합소재를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 복합소재의 열전도도는 고분자와 열전도성 필러의 열전도도에 의해 결정된다. 특히, 가소성을 지닌 고분자 복합소재는 열원과 방열체 사이의 계면을 빈 공간 없이 채울 수 있으며, 따라서 가소성이 없는 소재 대비 계면 열저항을 최소화할 수 있다 [13].

이를 위해 본 연구에서는 *h*-BN 필러를 갖는 열가소가 가능한 열전도성 복합소재를 제조하기 위한 고분자 수지로서 상대적으로 낮은 유리 전이 온도 ( $T_g \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ )를 갖는 신규 고분자를 개발하고 합성하였다. 비교적 온화한 조건에서 합성된 고분자는 대량 생산에 용이하다. 전산모사에 기초하여, 개발된 고분자가 *h*-BN과 계면 친화성을 갖는 것을 확인하였다. 따라서, 복합소재를 제조할 때 발생하는 전단력만을 이용하여 높은 정렬도를 지닌 *h*-BN을 갖는 복합소재를 제조하였다. 이렇게 개발된 복합소재는 매우 높은 열전도도 ( $\sim 14 \text{ W/mK}$ )를 가지며, 열가소성 고분자 복합소재로서 가공이 용이하고 화학적 분해가 가능하여 *h*-BN 필러를 회수할 수 있는 장점이 있다.

새로운 고분자 수지를 이용하여 제조된 높은 열전도도를 갖는 고분자 복합소재는 효율적인 TIM으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 여러 기능성 필러를 사용하여 다양한 복합소재에 응용될 수 있으며, 매트릭스의 화학적 분해를 통해 복합소재로부터 초기와 동등한 품질로 회수된 필러를 쉽게 재사용할 수 있다.

## 1.2. 고 열전도성 고분자 복합소재

고분자 복합소재의 열전도도는 상대적으로 낮은 열전도도 (0.1 - 0.3 W/mK)를 갖는 고분자 매트릭스와 높은 열전도도 (20 - 3000 W/mK)를 갖는 열전도성 필러에 의해 결정된다. 제조된 복합소재는 고분자의 성질과 필러의 열전도성을 함께 갖게 되며, 고분자 복합소재의 열전도도는 고분자 매트릭스가 절연체라고 가정할 때 주로 열전도성 필러의 네트워크 형성에 의해 좌우된다 [14-18]. 따라서, 복합소재 제조 중 필러들의 네트워크 형성이 상대적으로 불리한 구형 필러보다는 육각형 질화붕소 (*h*-BN)와 같은 등각 접촉 면적이 큰 이방성 구조를 갖는 충전제를 사용하여 복합소재 제조 시 필러 네트워크를 형성하는 데 유리하게 함으로써 높은 열전도도를 얻을 수 있다. 이러한 필러 네트워크를 더욱 극대화하고 복합소재 열전도도를 증가시키기 위해, 전기장 [19], 자기장 [20, 21] 및 중력장 [22] 등의 다양한 외부자극을 적용하여 필러를 정렬하려는 시도들이 있었다. 그러나 일반적으로 공정 중 매우 많은 에너지가 소비되며 외부자극에 반응하는 필러를 얻기 위해 추가적인 필러의 표면 개질이 필요하다 [23, 24]. 따라서 대량 생산을 원칙으로 하는 산업환경에는 적용되기 어렵다는 단점이 있다. 복합소재 내에서 열전도성 필러를 정렬하기 위해 가장 산업적으로 적용 가능한 접근법은 복합소재 제조 시 발생하는 전단력(shear force)을 이용하는 것이다 [25-28].



**Figure 1.** 고분자 복합소재의 열전도도.

### 1.3. 참고문헌

- [1] Moore, G.E., *Proceedings of the IEEE* (1998) **6**, 82-85.
- [2] Bates, C.M., Maher, M.J., Janes, D.W., Ellison, C.J., Willson, C.G., *Macromolecules* (2014) **47**, 2 - 12.
- [3] Kim, S.O., Solar, H.H., Stoykovich, M.P., Ferrier, N.J., de Pablo, J.J., Nealey, P.F., *Nature* (2003) **424**, 411 - 414.
- [4] Stoykovich, M.P., Muller, M., Kim, S.O., Solak, H.H., Edwards, E.W., de Pablo, J.J., Nealey, P.F., *Science* (2005) **308**, 1442 - 1446.
- [5] Ruiz, R., Kang, H., Detcheverry, F.A., Dobisz, E., Kercher, D.S., Albrecht, T.R., de Pablo, J.J., Nealey, P.F., *Science* (2008) **321**, 936 - 939.
- [6] Moore, A.L., Shi, L., *Materials Today* (2014) **17**, 163 - 174.
- [7] Prasher, R., *Proceedings of the IEEE* (2006) **94**, 1571 - 1586.
- [8] Wong, C.P., Bollampally, R.S., *Journal of Applied Polymer Science* (1999) **74**, 3396 - 3403.
- [9] Kang, D.G., Kim, N., Park, M., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2018) **10**, 3155 - 3159.
- [10] Jeong, I., Kim, C.B., Kang, D.-G., Jeong, K.-U., Jang, S.G., You, N.-H., Ahn, S., Lee, D.-S., Goh, M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer*

- Chemistry* (2019) **57**, 708-715.
- [11] Yeo, H., Islam, A Md., You, N.-H., Ahn, S., Goh, M., Hahn, J.R., Jang, S.G., *Composites Science and Technology* (2017) **141**, 99 - 105.
- [12] Islam, A Md., Lim, H., You, N.-H., Ahn, S., Goh, M., Hahn, J.R., Yeo, H., Jang, S.G., *ACS Macro Letters* (2018) **10**, 1180 - 1185.
- [13] Xu, X., Chen, J., Zhou, J., Li, B., *Advanced Materials* (2018) **30**, 1705544.
- [14] Kim, C.B., Lee, J., Cho, J., Goh, M., *Carbon* (2018) **139**, 386 - 392.
- [15] Lee, J., Hwang, S., Lee, S.-K., Ahn, S., Jang, S.G., You, N.-H., Kim, C.B., Goh, M., *Polymer* (2019) **179**, 121639.
- [16] Jiang, Q., Wang, X., Zhu, Y., Hui, D., Qiu, Y., *Composites Part B: Engineering* (2014) **56**, 408 - 412.
- [17] Zhu, H., Li, Y., Fang, Z., Xu, J., Cao, F., Wan, J., Preston, C., Yang, B., Hu, L., *ACS Nano* (2014) **8**, 3606 - 3613.
- [18] Song, W.L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Meziani, M.J., Farr, A.J., Sun, Y.-P., *Angewandte Chemie International Edition* (2012) **51**, 6498 - 6501.
- [19] Lin, Z., Liu, Y., Raghavan, S., Moon, K.S., Sitaraman, S.K., Wong, C.P., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2013) **5**, 7633 - 7640.
- [20] Yuan, C., Duan, B., Li, L., Xie, B., Huang, M., Luo, X., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015) **7**, 13000 - 13006.

- [21] Yousefi, N., Gudarzi, M.M., Zheng, Q.B., Aboutalebi, S.H., Sharif, F., Kim, J.K., *Journal of Materials Chemistry* (2012) **22**, 12709 - 12717.
- [22] Liang, Q., Yao, X., Wang, W., Liu, Y., Wong, C.P., *ACS Nano* (2011) **5**, 2392 - 2401.
- [23] Erb, R.M., Libanori, R., Rothfuchs, N., Studart, A.R., *Science* (2012) **355**, 199 - 204.
- [24] Erb, R.M., Son, H.S., Samanta, B., Rotello, V.M., Yellen, B.B., *Nature* (2009) **457**, 999 - 1002.
- [25] Lanticse, L.J., Tanabe, Y., Matsui, K., Kaburagi, Y., Suda, K., Hoteida, M., Endo, M., Yasuda, E., *Carbon* (2006) **44**, 3078 - 3086.
- [26] Terao, T., Zhi, C., Bando, Y., Mitome, M., Tang, C., Golberg, D., *Journal of Physical Chemistry C* (2010) **114**, 4340 - 4344.
- [27] Jan, R., May, P., Bell, A.P., Habib, A., Khan, U., Coleman, J.N., *Nanoscale* (2014) **6**, 4889 - 4895.
- [28] Haggenueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., Winey, K.I., *Chemical Physics Letters* (2000) **330**, 219 - 225.

## 제2장

# $h$ -BN filler를 갖는 고방열 고분자 복합소재의 제조 및 특성

## 제2장 *h*-BN filler를 갖는 고방열 고분자 복합소재 의 제조 및 특성

### 2.1. 실험

#### 2.1.1. 시 약

Formaldehyde solution (ACS reagent, 37 wt. % in H<sub>2</sub>O)와 *p*-phenylenediamine (PDA) ( $\geq 99.0\%$  (GC/NT))는 Sigma-Aldrich Co. (USA)에서 구매하였다. N-methylpyrrolidone (NMP) ( $>99.0\%$  (GC))은 Tokyo Chemical Industry Co. (TCI) (Japan)에서 구매하였다. Acetone (Extra Pure, 99.5%)과 Sulfuric Acid (Extra Pure, 95%)는 대정화금(주) (대한민국)을 통해 구매하였다. *h*-BN (BN-XGP, 직경 약 30 $\mu$ m)은 Denka Co. (Japan)에서 구매하였다.

## 2.1.2. Polyhexahydrotriazine (PHT) 합성

*h*-BN 필러를 갖는 열전도성 복합소재를 개발하기 위해 신규 열가소성 고분자 수지를 합성하였다. 고분자는 산성/염기성 촉매 없이 비교적 온화한 조건에서 *p*-phenylenediamine (PDA)과 formaldehyde 간의 축합반응을 통해 합성되므로 대용량 합성이 가능하다. 250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 *p*-Phenylenediamine (PDA, 2 g, 0.018 mol)을 먼저 넣었다. PDA와 formaldehyde가 빠르게 발열 반응을 일으키므로, formaldehyde solution (3.0 당량, 1.65 g, 4.13 mL, 0.055 mol)과 물 (15 당량, 5 g, 5 mL), N-methylpyrrolidone (NMP, 30 mL)을 주사기를 이용하여 천천히 번갈아 가며 넣었다. 모든 물질의 혼합물이 들어 있는 플라스크 내부를 진공으로 만든 뒤, 아르곤을 주입하는 과정을 세 번 반복하고 30분 동안 치환하였다. 치환 후 반응 혼합물을 50 °C에서 교반하였다. 반응 시작 한 시간 이내에 혼합물 내에 반응 생성물 고체가 생성되지만, 충분한 반응을 위해 24시간 동안 지속하였다. 반응 종료 후, 반응기를 실온으로 냉각하여 반응 생성물을 물과 아세톤으로 수차례 세척 및 여과하였다. 여과한 반응 생성물을 60 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 연한 노란색 고체 상태의 PHT를 얻었다.

### 2.1.3. *h*-BN-PHT 복합소재 제조

합성된 고분자를 *h*-BN과 균일하게 혼합하기 위해 막자사발을 이용하여 미세한 가루로 갈았다. *h*-BN-PHT 복합소재를 제조할 때 *h*-BN과 PHT의 함량별 질량은 각각의 밀도를 이용하여 계산되었으며, *h*-BN 함량은 0, 6, 11, 18, 34, 43, 55 vol% (각각 0, 10, 20, 30, 50, 60, 70 wt%)로 결정하였다. 균일하게 혼합한 PHT와 *h*-BN의 혼합물 약 1 g을 직경 2 cm의 원형 몰드에 넣고, 120 °C, 5 MPa에서 30분 동안 핫 프레스로 압축하여 복합소재를 제조하였다. 제조된 원형의 복합소재 샘플의 두께는 약 2 mm이다.

## 2.1.4. 측정

합성된 고분자의 화학적 구조를 분석하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, Nicolet iN10, Thermo Scientific)을 통해 ATR (Attenuated Total Reflection, 감쇠 전반사) mode로 측정하였다.  $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$  범위의 파장에서  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 해상도로 128회 스캔하여 평균값으로 기록되었다. 복합소재의 등방성 및 이방성 열전도도는 transient plane source method (Hot-disk AB, TPS-2500s)로 측정하였다. 직경이 2 cm이고 두께가 약 2 mm인 원형 샘플 2개로 샘플 사이의 얇은 막 형태의 센서를 덮었다. 이방성 열전도도를 측정하는 데 필요한 밀도와 비열은 각 시료의 무게와 부피 및 시차 주사 열량계 (Differential Scanning Calorimetry, DSC, Q20, TA instruments Inc.)로 각각 측정되었다. 또한, DSC를 이용한 고분자 수지의 유리 전이 온도는 질소 대기 하에  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하여 확인하였다. 동적 열 기계 분석기 (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMA, Q800, TA Instruments Inc.)를 공기 하에 1 Hz의 주파수,  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하여 고분자 수지의 유리 전이 및 기계적 특성을 분석하였다. DMA 측정에 사용된 샘플은 폭 5 mm 폭, 길이 30 mm, 두께 약  $50\text{ }\mu\text{m}$ 로 제작되었다. 매트릭스 내의 *h*-BN의 정렬 상태는 복합소재 샘플을 냉동 파쇄한 후, 단면을 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM; Nova Nano, FEI)을 통해 확인하였다. 샘플의 열적외선 이미지는 열 화상 카메라 (Testo, 875-1i)를 이용하여 샘플 수직 방향의 1 m 상공에서 촬영하였다. *h*-BN-PHT 복합소재로부터 *h*-BN을 회수하기 위해 1 M 농도의 sulfuric acid 용액을 제조하여 복합소재 샘플을 담가 분해하였으며, 기존의 *h*-BN 및 복합소재로부터 회수된 후 *h*-BN의 특성을 비교하기 위해 라만 분광법을 수행하였다. 라만 분광분석기 (InVia Reflex, Renishaw)는 514nm 파장의 레이저를 사용하여 실온에서 측정하였다. X-선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS; AXIV-NOVA, Kratos Inc.)을 이용하여 *h*-BN의 품질을 추가로 확인하였다. 14.9 keV 양극 전압에서 광원으로 Al Ka ( $1485.6\text{ eV}$ ) X-선을 사용하였고, 4.6 A 필라멘트 전류 및 20 mA 방출 전류가 사용되었다.

## 2.2. 결과 및 고찰

### 2.2.1. PHT 합성 및 분석

Poly(hexahydrotriazine) (PHT)의 합성 개략도를 Figure 2에 나타냈다. 산성 또는 염기성 촉매가 없는 50 °C의 상대적으로 온화한 조건에서 PDA의 amine기는 formaldehyde와 반응하여 hexahydrotriazine 코어가 반복되는 네트워크 구조의 PHT 고분자를 합성하였다 [1, 2]. 합성된 PHT의 화학 구조 특성을 ATR-FTIR로 나타냈다 (Figure 3). 과량의 formaldehyde가 반응에 사용되었지만, 합성된 PHT의 ATR-FTIR 스캔의 미반응 amine 및 aldehyde의 존재를 통해 반응이 완료되지 않았음을 확인하였다. 이것은 amine stretch의 특징 피크 및 formaldehyde의 carbonyl 그룹의 피크가 각각  $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  및  $1850 \text{ cm}^{-1}$  파장에 나타남으로써 입증되었다. 그러나 이 중간체를 120 °C에서 15분 가열하면 앞서 언급한 미반응 관능기에 대한 피크가 감소하는 반면  $1200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-N stretch의 특징 피크가 강화되는 것으로 보아 분자량이 더 큰 PHT를 형성하였음을 확인하였다. 가열 시간이 길어져도 스펙트럼이 더 이상 변하지 않기 때문에 15분간 가열하면 중간체에서 모든 미반응 amine과 aldehyde가 PHT로 전환되기에 충분하다는 것을 확인할 수 있었다. 온화한 조건에서 반응이 성공적으로 완료되었다는 사실은 대량 생산을 위해 PHT를 쉽게 확장할 수 있음을 의미한다. Diamine 작용기를 갖는 임의의 단량체는 여기서 볼 수 있는 바와 같이 formaldehyde와 함께 PHT를 형성할 것이며, 최종 특성은 사용된 diamine 단량체에 따라 크게 좌우된다 [1, 2].

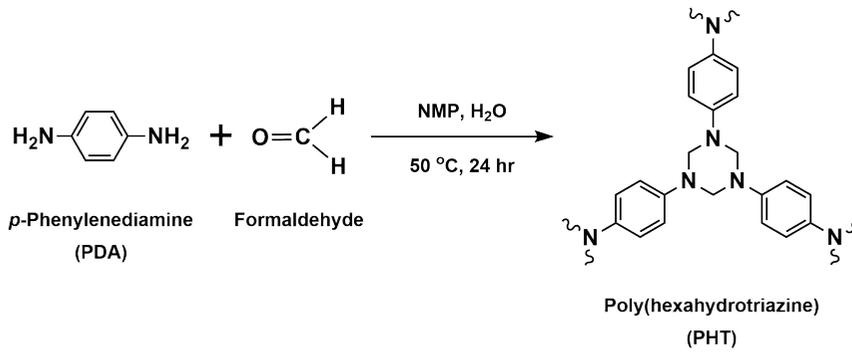


Figure 2. Poly(hexahydrotriazine) (PHT)의 합성 경로.

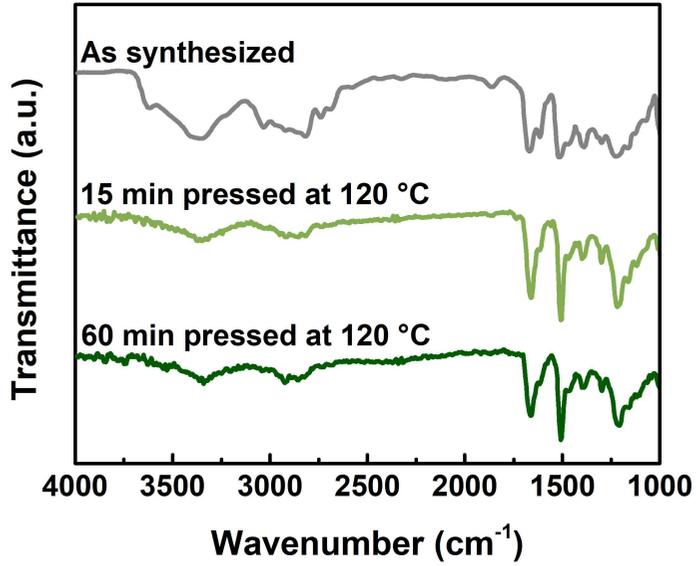


Figure 3. PHT의 FT-IR spectra.

PHT의 화학 구조만 보았을 때 고도로 네트워크화 되어 있어 자칫 열경화성 고분자로 생각될 수 있다 (Figure 2 참조). 그러나 PHT의 DMA 분석 결과가 열했을 때 고온에서 저장 탄성률 (storage modulus)이 고무 평탄 영역을 나타내지 않고 급격히 감소하는 것으로 보아 PHT는 고온에서 점도성 액체로 거동하는 것을 알 수 있었다 (Figure 4 참조). Figure 4, 5에 표시된 것처럼 PHT의  $T_g$ 는  $\tan \delta$  곡선의 피크인 110 °C로 확인되었고, 시차 주사 열량계 (DSC)로 측정된  $T_g$ 와 일치한다. 또한, 고온에서 PHT의 파편을 열 압착을 통해 재성형함으로써 PHT 고분자의 열가소성을 추가로 확인하였다 (Figure 6 참조). 이러한 결과는 최근 발표된 유사구조의 PHT의 특성과 동일하며 이는 고분자의 triazine core의 C-N 결합이 열에 의해 가역적으로 bonding과 de-bonding을 하여서 나타나는 고분자 성질로 사료된다 [3]. 합성된 수지의 열 중량 분석 (TGA)을 통하여 150 °C까지 열적으로 안정함을 확인하였다 (Figure 7 참조).

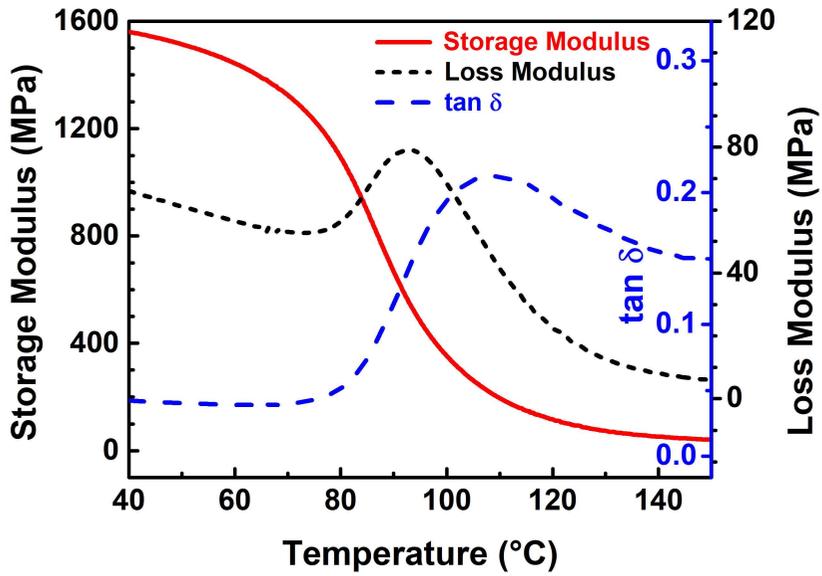


Figure 4. PHT의 DMA curves.

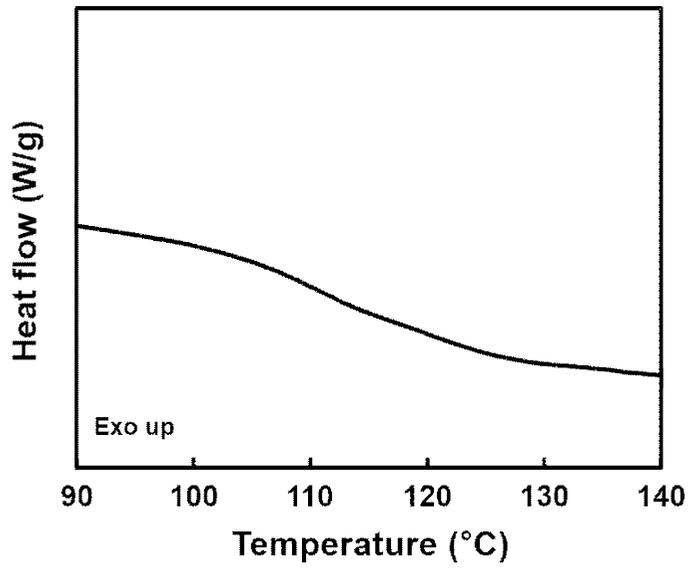
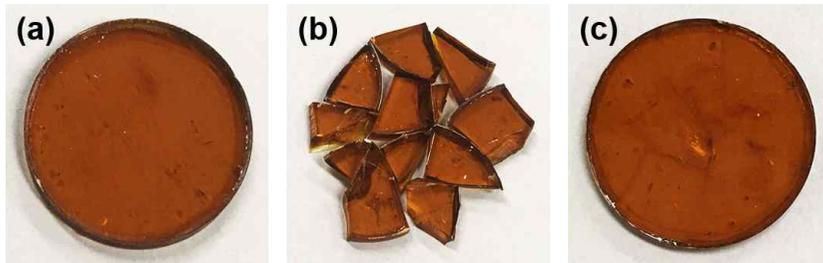


Figure 5. PHT의 DSC thermogram.



**Figure 6.** PHT의 (a) 초기, (b) 파쇄, (c) 재성형한 샘플

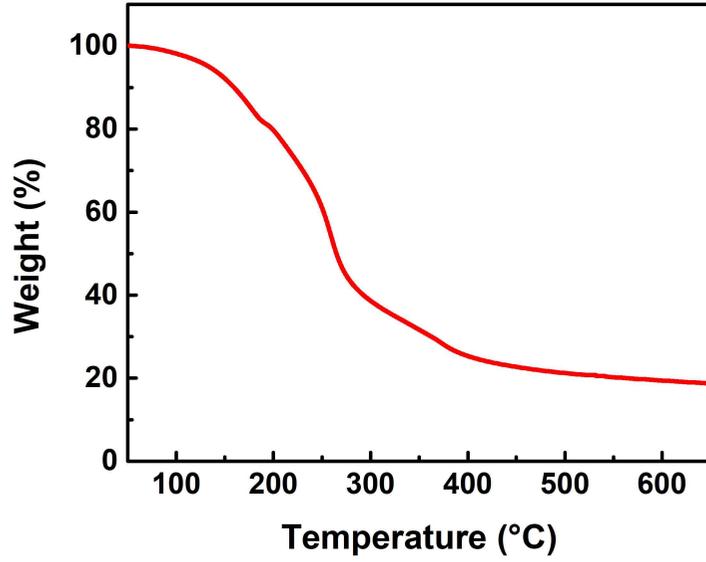
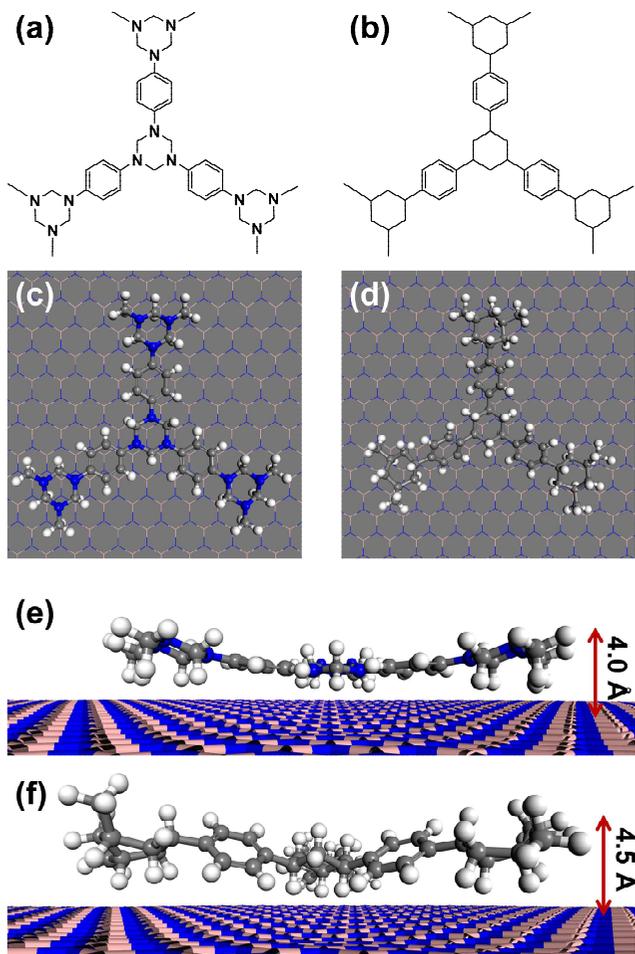


Figure 7. PHT의 TGA curve.

## 2.2.2. 열전도도

필러와 매트릭스 사이의 우수한 계면 친화성은 보다 적은 분자 공극으로 최종 복합소재의 열전도도와 같은 물성을 극대화하기 위해 매우 중요하다 [4, 5]. 계산과학을 통하여 PHT와 *h*-BN 사이의 계면 친화성을 확인할 수 있었다. 형상 최적화를 위해, PHT와 *h*-BN 표면 사이의 안정화된 거리를 질소 원자 대신 탄소 원자를 갖는 유사 분자와 *h*-BN 표면 사이의 거리와 비교하였다. 계산을 단순화하기 위해, 각 분자에 대한 올리고머 단위를 비교하였고, 화학구조와 *h*-BN 표면 위의 분자의 평면도를 각각 Figure 8(a-b) 및 (c-d)에 나타내었다. 이러한 계산은 탄소 유사체와 비교하여, 헤테로분자 사이의 거리가 감소된 PHT의 전체 분자 구조를 평탄하게 함으로써 PHT 매트릭스의 질소와 *h*-BN의 붕소 사이에 유리한 상호 작용이 있음을 나타낸다 (Figure 8(e - f)).



**Figure 8.** PHT와 *h*-BN 표면 사이의 상호 작용을 이해하기 위한 (a) PHT와 (b) PHT의 질소 원자 대신 탄소 원자를 갖는 유사체의 올리고머 단위 분자 구조와 (c), (d) *h*-BN 표면 위 각 분자의 평면도, (e), (f) *h*-BN 표면 위 각 분자의 확대 측면도.

$h$ -BN 필러 도입의 영향을 관찰하기 위해,  $h$ -BN-PHT 복합소재의 등방성 열전도도를 우선 측정하였으며, 측정된 필러 함량별 열전도도는 Figure 9에 나타났다. 복합소재의 열전도도는  $h$ -BN 함량이 증가할수록 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 가장 높은 함량의  $h$ -BN에서 열전도도는 13.8 W/mK이다. 이는 TIM 사용에 적합한 3 - 8 W/mK 범위의 열전도도를  $h$ -BN-PHT 복합소재를 통해 쉽게 달성할 수 있다는 것으로 주목할 만하다 [6, 7]. 여기서 얻어진 우수한 열전도도의 이유를 검증하기 위해 실험값을 *Nielson* 모델에 의해 예측된 값과 비교했다 [8]. *Nielson* 모델은 다음의 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{K_c}{K_p} = \frac{1 + AD\phi}{1 - D\lambda\phi} \quad (1)$$

여기서  $K_c$ ,  $K_p$  및  $\phi$ 는 복합소재 및 고분자 매트릭스의 열전도율, 필러 부피 분율이다. 기하학 인자  $A$ 는 식 (2), (3)을 사용하여 일반화된 아인슈타인 계수  $P_E$ 로 표현할 수 있는 필러 배향과 중횡비를 나타낸다.

$$A = P_E - 1 \quad (2)$$

$$P_E = \frac{P}{2 \ln(2P) - 3} + 2 \quad (3)$$

여기에서  $P$ 는 필러 중횡비를 나타낸다. 매개 변수  $D$ 와  $\lambda$ 는 식 (4), (5)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{\frac{K_f}{K_p} - 1}{\frac{K_f}{K_p} + A} \quad (4)$$

$$\lambda = 1 + \left( \frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad (5)$$

여기서,  $K_f$  및  $\phi_m$ 은 필러의 열전도도 및 공극 없는 연속 매트릭스를 유지하는 최대 필러 부피 분율이다.  $\phi_m$ 은 0.6으로 선택되었는데, 이 값을 초과하면 복합소재는 일반적으로 상당한 양의 공극을 갖게 된다 [9].  $K_p$ 는 0.31 W/mK으로 측정되었으며,  $K_s$ 는 업체가 제공한 *h*-BN의 등방성 열전도도 (60 W/mK)로 사용되었다. 모델이 필러 중량비 (식 (3)의  $P$ )를 ~520으로 가정하면 식 (1)을 기반으로 한 모델 예측이 실험적 측정치와 가장 잘 일치한다. 본 연구에서 사용된 단일 *h*-BN이 중량비 ~30을 가지고 있음을 고려하면, 복합소재 내의 *h*-BN은 복합소재를 제조할 때 서로 인접한 *h*-BN 필러들이 네트워크를 형성함으로써 열 통과 경로를 잘 형성하는 것이 분명하다는 것을 알 수 있었다.

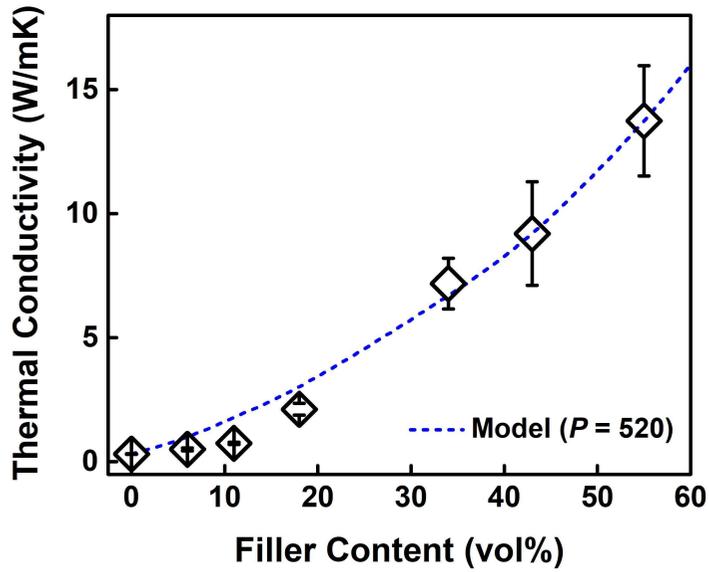


Figure 9. *h*-BN-PHT 복합소재의 열전도도와 *Nelson* 방정식을 사용한 모델 예측.

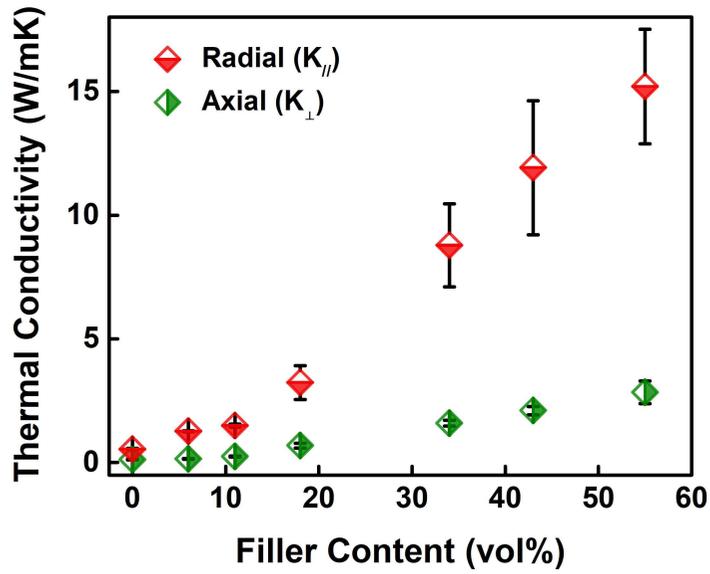


Figure 10. *h*-BN-PHT 복합소재의 반경( $K_{\parallel}$ ) 및 축( $K_{\perp}$ ) 방향 열전도도.

Figure 9, 10과 같이 얻어진 우수한 열전도도의 이유가 PHT 매트릭스 내의 뛰어난 필러 정렬 때문이라고 생각하였다. 복합소재 제조 공정 동안 생성된 전단력은  $h$ -BN 필러를 전단력 방향 (또는  $h$ -BN 평면이 디스크형 샘플 반경 방향과 평행함)을 따라 정렬할 수 있다. 직관적으로,  $h$ -BN 필러가 무작위 또는 축 방향으로 정렬된 샘플보다 샘플 반경 방향으로 완전히 배향되면 (즉, 디스크 모양의  $h$ -BN이 디스크 모양의 샘플과 같은 축을 공유하는 경우) 복합소재 내의 최대 유효 필러 중형비가 달성될 수 있다. 이러한 가설을 확인하기 위해 이방성 모드를 사용하여 복합소재의 반경( $K_{//}$ ) 및 축( $K_{\perp}$ ) 방향 열전도도를 측정하였고, 결과는 Figure 10에 나타내었다. 더 많은  $h$ -BN 필러를 PHT에 혼합하면, 반경 방향 열전도도는 상당히 증가하는 반면, 축 방향 열전도도는 상대적으로 덜 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 사실은  $h$ -BN 필러가 축 방향 열전도율보다 훨씬 높은 반경 방향 열전도도를 보이기 때문에 디스크형 복합소재의 반경 방향으로  $h$ -BN이 잘 정렬되었음을 암시한다 [9-11].

필러 정렬은  $(K_{//} - K_{\perp}) / (2K_{//} + K_{\perp})$ 에 의해 대략적으로 추정될 수 있는데, 분모는 모든 방향 ( $x$ ,  $y$  및  $z$ )에서 열전도도 ( $K$ )의 합이다 [9]. 필러 함량별 추정된 필러 정렬도는 Figure 11에서 볼 수 있다. Figure 11에서 알 수 있듯이 여기서 연구된 가장 낮은 필러 함량을 갖는 샘플을 포함한 모든 복합소재는 샘플 반경 방향을 따라 고도로 배향된  $h$ -BN을 가지고 있다. 이 뛰어난 필러 정렬을 통해 Figure 9에서 볼 수 있듯이 복합소재의 높은 열전도도를 얻을 수 있다. 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 다양한  $h$ -BN 함량을 갖는 샘플의 단면을 직접 관찰하였다 (Figure 12 참조). 모든 이미지의 가로 방향이 측정된 샘플의 반경 방향이며, 필러가 모든 샘플에 대해 반경 방향으로 잘 정렬되어 있음을 확인했다. 이 연구에서 주어진 모든 증거를 종합하였을 때,  $h$ -BN-PHT 복합소재의 우수한 열전도도는 샘플 반경 방향을 따라 뛰어난 필러 배향을 통한 필러 네트워크 형성에서 유래된 것을 확인할 수 있었다.

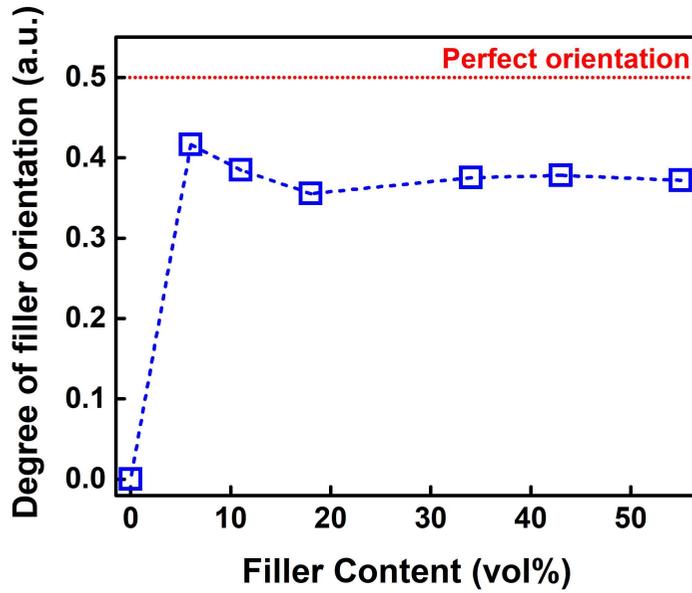


Figure 11. *h*-BN-PHT 복합소재의 이방성 열전도도로부터 추정된 *h*-BN 필러의 정렬도.

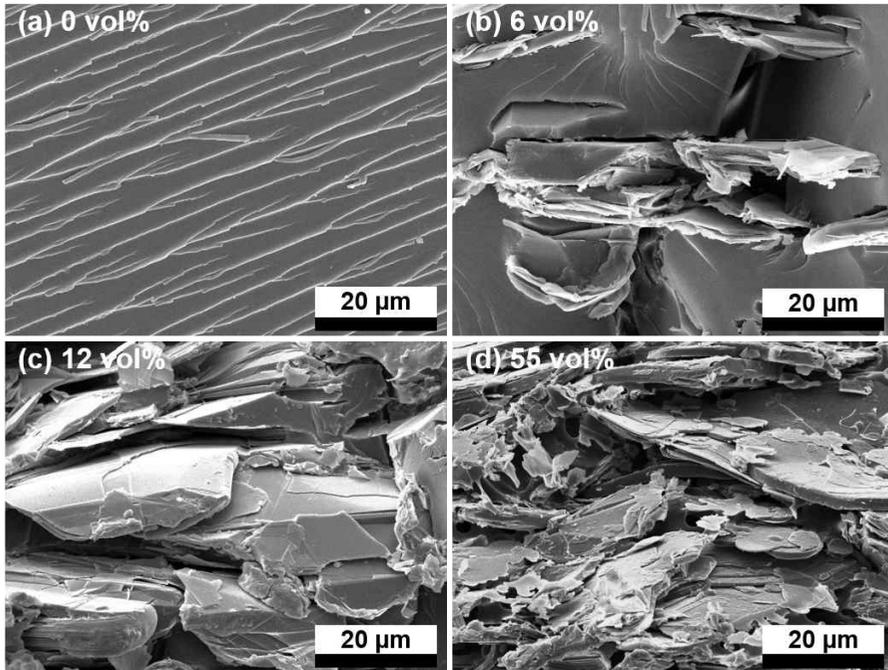


Figure 12. *h*-BN-PHT 복합소재의 단면 SEM 이미지.

복합소재 열전도도의 향상을 시각화하기 위해 다양한 *h*-BN 함량의 복합소재 샘플들을 95 °C로 설정한 핫 플레이트에 놓고, 이로 인한 온도 변화를 5초 간격으로 열 화상 카메라로 관찰하여 Figure 13에 나열하였다. 이미지는 가열 시간에 따라 샘플의 온도 변화가 명확한 구간만 나열하였고, 더 긴 시간 동안 측정된 샘플의 온도를 Figure 14에 추가로 나타내었다. 더 높은 *h*-BN 함량을 가짐으로써 더 높은 열전도도를 갖는 샘플의 온도가 열이 더 빨리 전달되는 만큼 빠르게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 실험은 *h*-BN-PHT 복합소재가 TIM으로 사용될 수 있으며 열원(장치)에서 생성된 열에너지를 방열판 또는 주변으로 빠르게 분산시킬 수 있음을 시사한다.

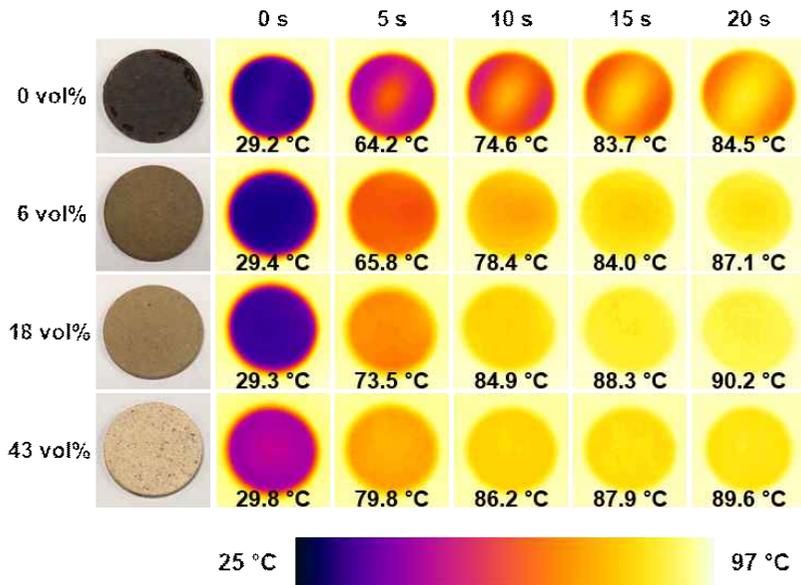


Figure 13. *h*-BN-PHT 복합소재의 가열 시간에 따른 열적외선 이미지.

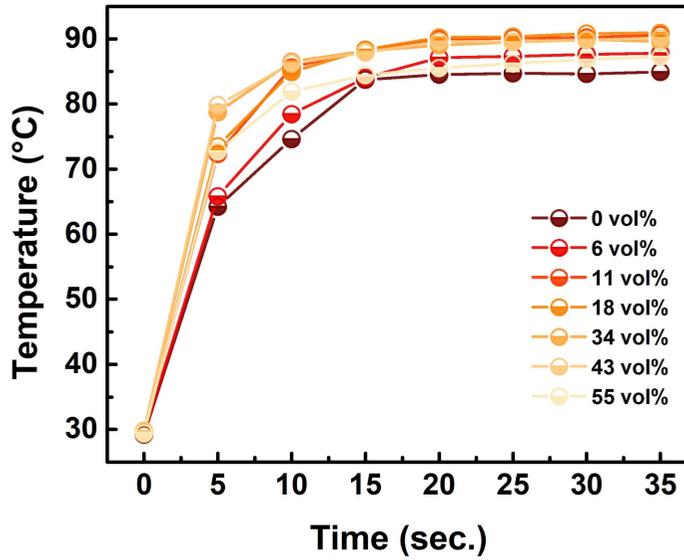


Figure 14. *h*-BN-PHT 복합소재의 가열 시간에 따른 온도 변화.

### 2.2.3. PHT의 화학적 분해를 통한 *h*-BN 회수

PHT 매트릭스의 장점을 더욱더 부각하기 위해, pH 2 이하의 산성 조건에서 PHT를 화학적으로 분해함으로써 복합소재로부터 *h*-BN을 회수하였다. 산성 조건에서 PHT의 분해는 hexahydrotriazine 코어의 탄소와 질소 사이의 공유 결합을 끊음으로써 이루어진다 [1]. 실온에서 1 M 황산 용액에 PHT를 24시간 이상 담근 후 식별 가능한 고형물이 남아 있지 않은 것으로 보아 완전한 PHT의 화학적 분해를 유추할 수 있었다 (Figure 15 참조). Figure 15의 상단에 나타난 바와 같이, PHT가 화학적으로 분해될 때 용액의 색이 맑은 붉은 갈색으로 변했다. *h*-BN-PHT 복합소재의 경우 *h*-BN 필러가 불용성 백색 분말이기 때문에 산성 용액에서 분해된 후 불투명한 분홍색을 띠는 혼합 용액을 얻었으며 (Figure 15의 하단행), 물과 아세톤으로 여러 번 씻으며 여과한 후 진공 건조를 통해 혼합된 필러의 무게비 99% 이상으로 *h*-BN 필러를 쉽게 용액에서 분리할 수 있었다.

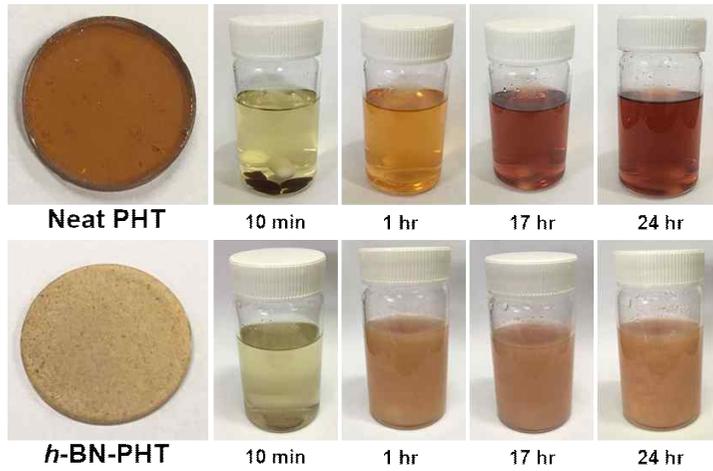


Figure 15. PHT 및 *h*-BN-PHT 복합소재가 산성 용액에서 분해되는 모습.

회수된 *h*-BN의 품질 평가는 *h*-BN의 Raman 스펙트럼의 최대 반치폭 (FWHM) 비교를 통해 진행하였다 [12]. Figure 16의 Raman 스펙트럼에서 추출한 해당 FWHM 값은 재활용 및 원료 *h*-BN에 대해 각각  $14.9\text{ cm}^{-1}$  및  $15.0\text{ cm}^{-1}$ 이었으며, 이는 회수된 *h*-BN이 어떠한 화학/물리적 변성도 없이 원료와 같은 품질을 나타내는 것을 의미한다. XPS를 통하여 상기 결과를 확인하였다 (Figure 17 참조). Figure 17의 XPS 결과를 바탕으로 한 표 1에서 볼 수 있듯이, 회수된 *h*-BN의 원소 조성은 기존의 *h*-BN과 유사하다. 또한, PHT는 tetrahydrofuran, acetone, NMP, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide를 비롯한 많은 일반적인 유기 용매에 며칠 동안 담갔을 때 용해되지 않았다 (Figure 18 참조). 따라서, PHT는 많은 유기 용매에 강한 내성을 나타내므로 산성 조건에서만 분해될 수 있다.

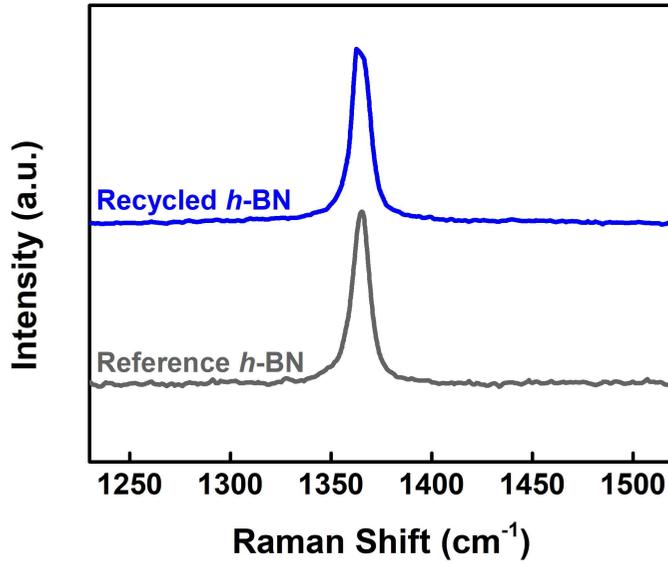
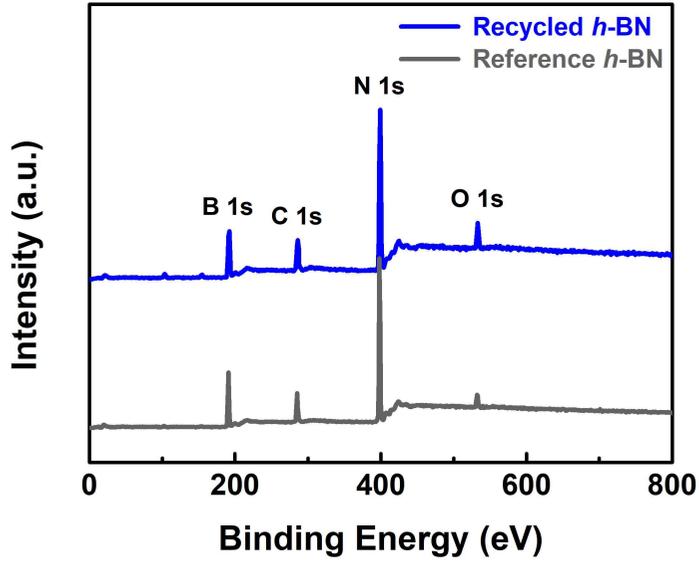


Figure 16. 기존 및 *h*-BN-PHT 복합소재로부터 회수된 *h*-BN의 라만 spectra.



**Figure 17.** 기존 및 *h*-BN-PHT 복합소재로부터 회수된 *h*-BN의 XPS survey scan.

**Table 1.** 기존 및 *h*-BN-PHT 복합소재로부터 회수된 *h*-BN의 원소 조성.

	Reference <i>h</i> -BN	Recycled <i>h</i> -BN
<b>B 1s</b>	42.81%	41.74%
<b>N 1s</b>	40.74%	40.65%
<b>C 1s</b>	13.48%	13.20%
<b>O 1s</b>	2.97%	4.41%
<b>Sum</b>	100%	100%

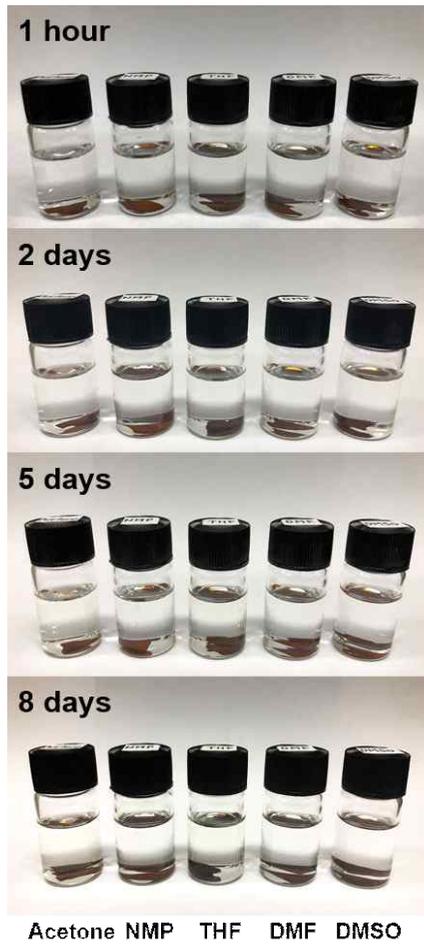


Figure 18. PHT의 여러 유기 용매에의 내성.

### 2.3. 참고문헌

- [1] García, J.M., Jones, G.O., Virwani, K., McCloskey, B.D., Boday, D.J., ter Huurne, J.M., Horn, H.W., Coady, D.J., Bintaleb, A.M., Alabdulrahman, A.M.S., Alsewailem, F., Almegren, H.A.A., Hedrick, J.L., *Science* (2014) **344**, 732 - 735.
- [2] Kaminker, R., Callaway, E.B., Dolinski, N.D., Barbon, S.M., Shibata, M., Wang, H., Hu, J., Hawker, C.J., *Chemistry of Materials* (2018) **30**, 8352 - 8358.
- [3] Lei, H., Wang, S., Liaw, D.J., Cheng, Y., Yang, X., Tan, J., Chen, X., Gu, J., Zhang, Y., *ACS Macro Letters* (2019) **8**, 582 - 587.
- [4] Ho, M.-P., Wang, H., Lau, K.-T., Lee, J.-H., Hui, D., *Composites Part B: Engineering* (2012) **43**, 2801 - 2812.
- [5] Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., Zhou, Z., *Composites Part B: Engineering* (2013) **51**, 28 - 34.
- [6] Wong, C.P., Bollampally, R.S., *Journal of Applied Polymer Science* (1999) **74**, 3396 - 3403.
- [7] Kang, D.G., Kim, N., Park, M., Nah, C., Kim, J.S., Lee, C.R., Kim, Y., Kim, C.B., Goh, M., Jeong, K.U., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2018) **10**, 3155 - 3159.
- [8] Nielsen, L.E., *Journal of Applied Physics* (1970) **41**, 4626 - 4627.

- [9] Tanimoto, M., Yamagata, T., Miyata, K., Ando, S., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2013) **5**, 4374 - 4382.
- [10] Lin, Z., Liu, Y., Raghavan, S., Moon, K.S., Sitaraman, S.K., Wong, C.P., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2013) **5**, 7633 - 7640.
- [11] Yuan, C., Duan, B., Li, L., Xie, B., Huang, M., Luo, X., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015) **7**, 13000 - 13006.
- [12] Lee, K.H., Shin, H.J., Lee, J., Lee, I.Y., Kim, G.H., Choi, J.Y., Kim, S.W., *Nano Letters* (2012) **12**, 714 - 718.

## 제3장

## 결론

## 제3장 결 론

기능성 필러를 포함하기 위한 재활용이 가능하고 열가소성 성질을 지녔으며, 쉽게 대량 생산 가능한 신규 고분자 수지를 개발하고 합성하였다. 이렇게 개발된 수지와 판상형 질화붕소 ( $h$ -BN) 사이의 계면 친화성이 좋음을 계산과학을 통하여 확인하고 열압축기 (hot press)를 이용하여 간단하게 복합소재를 제조하였다. 고분자 수지와 필러 사이의 계면 친화성과 함께 복합소재 제조 시 발생 되는 전단력 (shear force)만으로도 매우 높은 필러 정렬도를 지닌 복합소재를 제조할 수 있었고, 이러한 이유로 복합소재는 최대 13.8 W/mK의 높은 열전도도를 갖는 것을 확인하였다. *Nielson* 공식을 기반으로 한 모델 예측을 통하여 복합소재의 높은 열전도도가 소재 내의 고도의 필러 네트워크 형성으로부터 유래되었다는 것을 입증하였다. PHT는 많은 유기 용매에 대해 강한 내성을 나타내는 장점이 있다. 또한, 개발된 수지가 화학적으로 분해 가능한 장점을 이용하여 제조된 복합소재로부터 물리/화학적 변성 없이 필러를 회수할 수 있었고 이렇게 회수된 필러는 향후 다양한 신규 복합소재 제조에 재활용할 수 있다. 개발된 고분자 수지가 다른 많은 기능성 필러를 사용하여 복합소재를 제조하는 데 도움이 될 수 있다고 생각하므로 다양한 복합 관련 분야에서 적용할 수 있을 것이다.

## 제 4 장

## 부 록

## 제4장 부 록

### 논 문

1. Haeun Shin, Seokhoon Ahn, Doohun Kim, Jong Kuk Lim, Chae Bin Kim, Munju Goh

“Recyclable thermoplastic hexagonal boron nitride composites with high thermal conductivity”

*Composites Part B: Engineering*, **163**, 2019, 723-729.

2. Haeun Shin, Seokhoon Ahn, Doohun Kim, Jong Kuk Lim, Chae Bin Kim, Munju Goh

“재활용이 가능한 고방열 고분자 복합소재 개발”

*Composites Research*, in press.

## Conference

1. Haeun Shin, Chae Bin Kim, Jong Kuk Lim, Munju Goh  
“Recyclable Polymer Composites with High Thermal Conductivity”  
The Korean Society for Composite Materials, 2018.
2. Haeun Shin, Chae Bin Kim, Jong Kuk Lim, Munju Goh  
“Recyclable and Malleable Polymer/Hexagonal Boron Nitride Composites for Efficient Heat Dissipation”  
The Polymer Society of Korea, 2019.



# Recyclable and Malleable Polymer/Hexagonal Boron Nitride Composites for Efficient Heat Dissipation

Haeun Shin<sup>1,2</sup>, Chae Bin Kim<sup>1</sup>, Jong Kuk Lim<sup>2</sup>, Munju Goh<sup>1\*</sup>

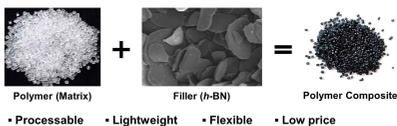
<sup>1</sup>Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Jeollabuk-do 55324, Korea, <sup>2</sup>Department of Carbon Materials, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

\*E-mail : goh@kist.re.kr

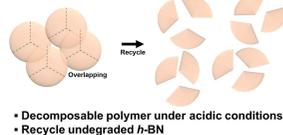


## Introduction

### High thermal conductive polymer composite

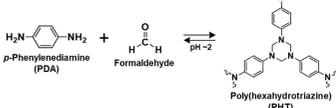


### Recyclable polymer

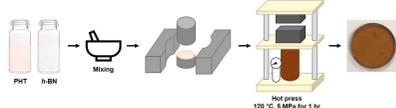


## Experimental

### Recyclable PHT synthesis

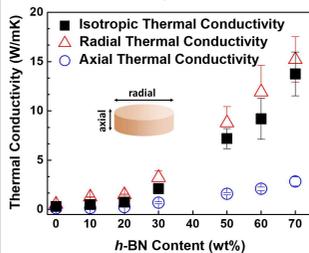


### PHT/h-BN composite preparation



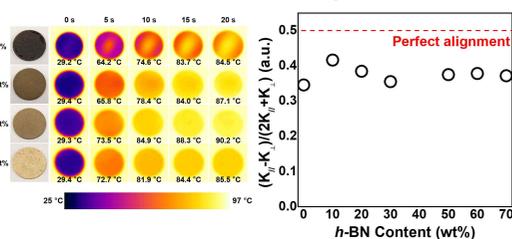
## Results and Discussion

### Thermal Conductivity



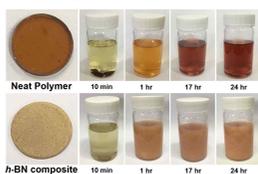
- The thermal conductivity increased as a function of h-BN content.
- Upon adding more h-BN, axial thermal conductivity increases relatively far less than the radial thermal conductivity.
- h-BN has high alignment in the radial direction of the composites.

### Filler alignment

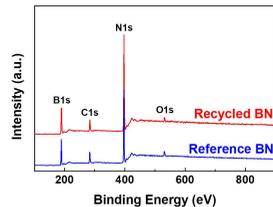


- High h-BN orientation as a function of h-BN content was confirmed by rough estimation based on anisotropic thermal conductivity.

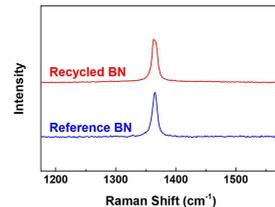
### Recycling h-BN



### XPS



### Raman



- Based on XPS and Raman spectra, it was confirmed that the recycled h-BN had the same quality as the reference h-BN.

## Summary

- Recyclable and thermoplastic polymer was synthesized for preparing composites incorporating h-BN filler.
- The composites exhibited high thermal conductivity of 13.8 W/mK.
- The h-BN with equivalent quality as stock was recovered from the composite by decomposing the matrix under acidic conditions.

H. Shin, S. Ahn, D. Kim, J. K. Lim, C. B. Kim, M. Goh, *Composites Part B: Engineering*, **163**, 2019, 723