

Copper-Exfoliated Graphite Nanoplatelet 하이브리드 입자를 이용한 PC 복합체의 기계적 성질과 열전도도

김진섭 · 이영실* · 윤관한[†] · 한종훈**

금오공과대학교 화학공학과, *금오공과대학교 산학협력단, **전남대학교 화학공학과
(2021년 2월 25일 접수, 2021년 4월 28일 수정, 2021년 4월 29일 채택)

Mechanical Properties and Thermal Conductivity of PC Composite Containing Copper-Exfoliated Graphite Nanoplatelet Hybrid Powder

Jin Seob Kim, Young Sil Lee*, Kwan Han Yoon[†], and Jong Hun Han**

Dept. of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

*Industry-Academic Cooperation Foundation, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 61186, Korea

**School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 39177, Korea

(Received February 25, 2021; Revised April 28, 2021; Accepted April 29, 2021)

초록: 본 연구에서는 폴리카보네이트/구리-팽창흑연 나노판(PC/Cu-xGnP) 복합체가 제조되었다. PC 복합체 제조에 앞서 두 종류의 Cu-xGnP 하이브리드 입자가 제조되었는데 하나는 xGnP가 구리에 완전 삽입된 Cu-xGnP 입자이고 다른 하나는 부분 삽입된 Cu-xGnP 입자이다. 두 종류의 하이브리드 입자의 삽입 정도는 투과 전자 현미경으로 확인되었다. 구리와 xGnP를 이용하여 제조된 PC/Cu 및 PC/xGnP 복합체와 비교하여 Cu-xGnP로 제조된 PC/Cu-xGnP 복합체의 기계적 성질과 열전도도가 더 우수하였다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 열전도도는 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체보다 모든 함량에서 높게 관찰되었다. 반면에 기계적인 성질에서는 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체가 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체보다 우수하였다.

Abstract: Polycarbonate/copper-exfoliated graphite nanoplatelets (PC/Cu-xGnP) composites were prepared. Prior to the preparation of the composite, two types of Cu-xGnP hybrid powder were prepared: one is fully inserted xGnP and the other is partially inserted xGnP in Cu-flakes. TEM images of hybrid powder showed the partially and fully inserted xGnP in Cu-flakes. On comparing with the mechanical properties and thermal conductivity, PC/Cu-xGnP composite was better than those of PC/Cu and PC/xGnP composites. The thermal conductivity of the partially inserted PC/Cu-xGnP composite was higher than that of the fully inserted PC/Cu-xGnP composite at the same filler concentration. On the other hand, the fully inserted PC/Cu-xGnP composite was superior to the partially inserted PC/Cu-xGnP composite in terms of mechanical properties.

Keywords: polycarbonate, copper-exfoliated graphite nanoplatelets, composite, thermal conductivity, mechanical properties.

서 론

흑연(graphite)은¹ 탄소로만 이루어져 있으며 다이아몬드와 같은 동소체이지만 다이아몬드가 sp³ 궤도만 존재하는 것과는 다르게 탄소 간의 이중결합의 존재로 인해서 sp² 궤도의 존재로 비편재 전자에 의해 전자의 이동이 원활하여 전기적 특성이 특히 우수하다. 높은 전기전도도, 열전도도, 그리고 평

면구조의 층상으로 형성되어 있어 미끄러짐이 용이하고 우수한 내마모성 및 윤활특성으로 인해 대전방지 및 정전방지용 전도성 고분자 복합체, 전자부품의 발열을 제어할 수 있는 방열 시트, 리튬 이차전지 양극의 활물질, 음극의 전도성 첨가제, 연료전지용 전극, 슈퍼축전기용 전극, 유연전극 등에 많이 사용되어왔다. 고분자, 무기물, 금속 등에 흑연을 분산시켜서 복합체내에 원하는 전기전도도와 열전도도를 얻기 위해서 상대적으로 등방성(isotropic)인 흑연자체의 형태학적 특성 때문에 전기전도 및 열전도를 위한 최소 입자 분율이 비등방성(anisotropic)인 형태구조에 비해 높은 값을 필요로 하여 매트릭스 내에 존재하여 하며 이로 인해 입자간의 응집이 증가

[†]To whom correspondence should be addressed.
khyoon@kumoh.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-4127-9808
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

하여 최종 되는 무제가 발생한다. 최근에 새롭게 발견된 2차원 구조의 그래핀(graphene)은 흑연과 동일한 sp^2 케도를 가지면서 높은 비표면적, 5000 W/mK의 열전도도, 그리고 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 큰 전하이동도를 가지는 등 우수한 기계적, 물리적, 화학적 특성으로 인해서 흑연의이 가진 문제점을 해결하기 위한 소재로 각광 받고 있다. 이러한 그래핀은 화학 기상증착(chemical vapor deposition)법으로 구리호일 위에서 합성하거나 흑연을 산화시켜서 graphene oxide(GO)를 만들고 그래핀층을 벌려서 박리를 시키고 이를 다시 환원시키는 형태로 reduced graphene oxide(RGO)을 제조하여 사용하려는 시도가 이루어졌다. 화학기상증착법에 의해 제조되는 그래핀은 기판이 되는 구리 등의 금속재료와 합성된 그래핀의 박리의 어려움 그리고 비용절감을 위한 구리 등을 회수하여 재사용하는 과정에서 발생하는 분균일성 및 환경오염 등이 문제가 되며, 습식방법으로 제조되는 RGO 법은 용매처리 비용 및 환경오염 그리고 산화된 GO의 불완전한 환원에 의한 결함으로 인한 전기적, 열적 그리고 기계적 물성 저하가 발생하는 문제가 보고되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 화학적 처리과정 없이 기계적으로 흑연의 판상구조를 팽창시켜 0.35-100 nm의 두께를 가지는 팽창흑연나노판(exfoliated graphite nanoplatelets, xGnP)을 제조하면 비등방성의 높은 종횡비와 넓은 비표면적을 가지면서도 산산화-환원과정에서 발생하는 구조적 결함을 최소화하여 복합체에 첨가시 높은 전기전도도와 열전도도를 가질 수 있어서 여러 새로운 분야에 응용이 되어왔다.

대표적인 엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트(PC)는 우수한 강도를 가지면서도 충격이 가해졌을 때 크랙이 전달되지 않고 전체가 파손되지 않으면서 견딜 수 있는 내충격특성 등 기계적 성질이 우수하고, 주사슬 내에 벤젠구조가 존재하여 유리전이 온도가 150 °C에 이르는 고내열 특성을 가지며 비정질 고분자로서 광학적으로 투명한 성질을² 가지는 우수한 중요한 고분자 중 하나이다. 이와 같이 우수한 투명성과 충격특성으로 인하여 항공기 유리, 전자제품 하우징, 반도체 웨이퍼 운송용기, 헬멧 및 렌즈 등에³ 폭 넓게 사용되고 있다. 전자제품의 직접화와 소형화에 따라 전자소자의 소형화가 지속되면서 소자에서 발생하는 전자기파 간의 간섭을 차폐하는 기능이 중요해 지면서 전기전도성이 우수한 소재를 이용하여 차폐성능을 향상시키는 소재 및 부품이 사용되고 있고 소자의 소형화에 따라 발생하는 열을 방출하는 방열소재의 사용이 증대되는데 PC의 경우 일반 플라스틱과 동일한 전기 절연체로 전기전도도(electrical conductivity, σ)가 10^{-12} - 10^{-14} S/m로 아주 낮고, 열전도도(thermal conductivity, k) 또한 0.19-0.22 W/m로 많은 응용에 적용이 불가능한 실정이다. 전기절연체인 고분자 물질에 전기전도성을 부여하기 위한 방법으로는 고분자를 분자구조적으로 주사슬에 이중결합과 단일결합을 반복적으로 형성하여 π 결합에 존재하는 비편재화

된 전자의 이동을 형성하여 전기가 통하게 하는 전도성 고분자를 합성하는 방법과 계면활성제를 이용하여 쌍극자 형성으로 전자의 이동을 만드는 것, 그리고 전도성이 뛰어난 금속이나 흑연소재를 고분자 매트릭스에 분산시키는 방법이 있다. 이 중에서 세 번째 방법이 고분자의 우수한 내충격특성을 상대적으로 유지하면서도 다양한 고분자에 적용가능하여 많은 연구가 수행되어졌고, 적용 가능한 소재들이 개발되어 졌다. 전기전도도의 경우 분산된 전도성 입자의 직접적인 접촉이 없더라도 입자 간의 간격이 전자 호핑(electron hopping)이 가능한 거리(대략 5 nm) 이내에 존재하게 되면 전자의 이동 통로가 형성되어 전기를 통하기 때문에 상대적으로 쉽게 원하는 전기전도도를 발현할 수 있다. 하지만 열전도 복합체의 경우 열전도 입자의 직접적인 접촉이 없게 되면 열전도의 주 메카니즘인 포논(phonon)의 산란이 발생하면서 소멸되기 때문에 열전도성 복합체를 구현하는데 상대적으로 어렵다. 그리고 전도성 입자인 고분자 내에 분산시킬 경우 고분자와 입자 간의 계면 특성이 다르기 때문에 계면에서의 접촉력이 약하여 고분자의 우수한 기계적 특성 특히 내충격성 및 인장강도가 감소하게 되는 문제가 발생하므로 이를 최소화하기 위해서는 사용되어지는 입자의 양을 최소화하면서 전기전도도와 열전도도를 향상시켜야 하는데 소량의 입자를 사용하여 전자 및 포논의 이동경로를 형성하기 위해서는 입자의 분산이 잘 되어져 있어야 하는데 입자 간의 응집이 문제가 되는 경우가 많다.

고분자와 나노소재인 xGnP 혹은 GnP의 복합화는 분명히 산업적으로 유용한 전기전도성, 열전도성 복합체를 만드는 것이며 이를 용이하게 제조하는 방법은 대량생산이 가능한 압출기를 이용하는 것이고 이 복합체를 이용하여 부품을 만드는 것은 사출기를 이용하는 것이 유리하기 때문에 특히 PC와 xGnP 또는 GnP와의 용융 혼합에 대한 연구는^{4,12} 많이 보고되었다. GnP 첨가에 따른 기계적 물성 증가에 대한 여러 연구로 Oyarzabal 등은⁵ PC에 GnP를 무게비로 7%일 때 순수한 PC에 비해 인장 탄성률이 52% 증가하는 것을 보고하였고 King과⁶ 등은 공동연구자들은 PC에 무게비로 GnP를 각각 3%와 7%를 압출기를 이용하여 용융 혼합하여 PC/GnP 복합체를 제조하여 인장탄성률이 순수 PC에 비해 각각 9%와 50% 증가하였다고 발표하였다. 이외에도 PC 내에 그래핀의 분산성을 향상시키기 위해서 Yoon 등은¹² 그래핀 나노시트에 PC를 그래프팅하여 기능화시킨 PC-g-MGNS(PC grafted modified graphene nanosheet)를 제조하고 이를 PC에 분산시켜서 상용성이 우수한 PC/GNS 복합체를 제조했을 때 그래핀 나노시트의 함량이 3 wt% 복합체에서 인장강도가 순수 PC 대비 20%, 인장탄성률은 23% 각각 증가하였다고 보고하였다. 또한 고분자의 열전도도를 향상시키기 위해 그래핀을 이용하여 복합체를 제조한 연구들이 보고되어진 바가 있다.¹³⁻¹⁶ 이러한 연구에 의하면 polybutylene terephthalate(PBT),

polyphenylene sulfide(PPS), polyethylene(PE), polypropylene(PP), polyvinyl alcohol(PVA), polyvinylidene fluoride(PVDF) 등의 고분자 내에 GnP를 분산시켜서 복합체의 열전도도가 향상됨을 보였는데 대부분의 고분자에 GnP 함량이 10 wt% 정도에서 복합체의 열전도도가 1.4-1.8 W/mK 정도였고, PPS를 매트릭스로 사용한 경우 GnP 함량을 37.8 wt%까지 올리면 4.414 W/mK까지 증가 할 수 있음을 보였다.

구리는 열전도도가 401 W/mK이며 전기전도성이 은 다음으로 높은 5.8×10^7 S/m로 아주 높으며 화학적 안정성이 우수한 소재로 쉬트, 스트립, 전선용 와이어, 케이블 등 광범위하게 사용되어져 왔다. 이러한 우수한 열적 전기적 특성에도 불구하고 기계적 물성에서는 고온에서 상대적으로 약한 특성을 보이기 때문에 이를 보완하기 위해서 Cu 얼로이를 만들거나 금속 산화물이나 카바이드 입자를 보강하는 연구를 진행하여 왔으며 최근에는 특히 구리 자체의 전기적 열적특성의 손실을 최소화 혹은 보강하면서 기계적 물성을 향상시키려는 의도로 그래핀 혹은 GnP를 충전제로 사용하는 연구가 최근에 많이 수행되었다.¹⁷⁻²³ 이러한 연구들은 주로 구리자체의 특성을 향상시키는데 집중되어졌고 제조된 Cu-GnP를 고분자에 분산시키는 연구는 거의 수행되어지지 않았고, 고분자/CNT 복합체의 특성을 비교하기 위해 고분자/Cu 복합체를 제조하여 기계적 열적 특성을 비교하는 연구가 일부 수행되었다.²⁴

위에서 언급한 것처럼 기존 연구들이 xGnP나 GnP를 고분자 내에 분산시키거나 Cu를 단독으로 고분자에 분산시키는 연구에 치중한 반면 본 연구에서는 xGnP를 Cu-flake와 복합화하여 이 하이브리드 입자를 고분자 내에 분산시키는 연구를 진행하여 복합체 제조 시 xGnP의 재응집(re-aggregation)을 방지하고 구리의 우수한 전기적, 열적특성의 상승효과를 이용하여 기계적 물성과 열전도도가 우수한 고분자 복합체를 제조하는 연구를 진행하였다. 이전의 연구에서도²⁵ PC에 CNT의 분산을 증가시키기 위하여 Al-flake를 이용한 결과 PC/Al-CNT 복합체의 인장 강도는 감소하지만 인장 탄성률과 열전도도가 증가하는 결과가 얻어졌다. 본 연구진에 의해서 행해진 이전 연구에서는²⁶ Al-flake에 xGnP의 삽입정도에 따라 복합체의 성질의 변화를 관찰하고자 Al-flake와 xGnP를 볼 밀링 시간에 따라 혼합하여 xGnP가 Al-flake에 부분 삽입과 완전 삽입된 두 종류의 Al-xGnP 하이브리드 입자를 제조한 후 PC와 압출기를 이용하여 PC/Al-xGnP 복합체를 제조하였고 Al-xGnP의 함량에 따라 복합체의 기계적 성질과 열전도도를 측정하였다. 이 연구에서는 xGnP가 Al에 완전 삽입된 PC/Al-xGnP가 상대적으로 기계적 특성에서는 우수함을 보였고, 열전도도에서는 부분삽입된 PC/Al-xGnP가 더 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다. 구리의 Al 대비 열전도도는 약 두 배이고 전기전도도가 1.5배인 우수한 물리적 특성을 지니기 때문에 본 연구는 이전 연구를 확장하여 Al-flake 대신에 Cu-flake를 사용하여 xGnP의 삽입정도를 조절하였고, 삽입정도

가 조절된 Cu-xGnP를 PC와 복합화하여 기계적 물성과 열전도도 특성의 변화를 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 PC는 롯데첨단소재 SA-1220 제품(Korea)을 구매하여 사용하였다. 입자의 평균 크기가 100 μm 인 Cu-flake는 Applied Carbon Nano Technology(Korea)에서 공급받았고 xGnP(M-5)는 한화 나노텍(Korea)에서 공급받아 사용하였다. xGnP의 측면치수와 두께는 각각 $\sim 5 \mu\text{m}$ 와 6-8 nm이다.

Cu-xGnP 하이브리드 입자의 제조. Cu-xGnP 하이브리드 입자를 제조하기 전에 먼저 Cu-flake(97 vol%)와 xGnP(3 vol%)를 100 °C에서 5분간 건조를 한 후 볼 크기가 5 mm인 high energy 볼밀(attrition milling)에서 400 rpm의 속도로 볼 밀 시간에 따라 혼합하였다. 사용된 볼밀은 폴리에틸렌 실린더형 용기에 단단한 지르코니아(zirconia) 볼을 넣어 회전시킴으로써 텀블링에 의한 충격이나 전단력, 마찰력 등을 이용하여 Cu에 xGnP가 삽입될 수 있는 방법으로 혼합시간을 2 시간과 5시간을 하면 두 종류의 Cu-xGnP 하이브리드 입자가 얻어지는데 전자는 Cu-flake에 부분 삽입된 Cu-xGnP로 후자는 완전 삽입된 Cu-xGnP로 명명하였다.

PC 복합체의 제조. 본 연구에서는 30 mm 공동회전 이축 압출기(LG Machinery, MT-30-S2-42C, L/D=42, $\Phi 30$, Korea)를 이용하여 Cu-xGnP의 함량이 5, 10, 15, 20 wt%인 PC/Cu-xGnP 복합체를 제조하였다. PC와 Cu-xGnP는 질량비로 미리 계량하여 폴리에틸렌 봉투에서 전 혼합(pre-mixing)을 한 후 압출기의 호퍼에 일괄투입을 하였고, 사용된 압출기의 스크류 조합은 3-kneading disc block type을 사용하였으며 압출기 배럴의 온도는 호퍼에서 die까지 200~270 °C로 설정하였으며 스크류 속도는 80 rpm으로 고정하였다. 압출기의 다이를 빠져나온 strand를 상온의 물로 냉각하면서 나이프 커터를 이용하여 펠렛형태의 PC/Cu-xGnP 복합체를 제조하였다.

특성분석. Cu-flake에 xGnP의 삽입된 정도를 알아보기 위하여 투과 전자 현미경(TEM, JEM2100, JEOL, Japan)을 사용하였고 PC 복합체 형태학을 측정하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, JSM-6500F, Japan)을 사용하였다. PC 복합체의 기계적 성질과 열전도도를 측정하기 위한 시편은 사출성형기(Pro-WD80, Dongsin Hydraulics Co., Ltd., Korea)를 사용하여 표준 ASTM 금형을 장착하여 앞서 압출 공정으로 제조된 펠렛을 사출기의 호퍼에 직접투입하여 시편 형태로 제작하였다. 이때 사출 조건은 사출기의 온도는 호퍼에서 노즐까지 245-280 °C로 설정하였고 금형온도는 50 °C로 유지하였으며 냉각시간은 15 s로 설정하였다. 인장시험은 인스트론 만능시험기(AG-Xpkus, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였고 이때 50 kN 로드셀을 사용하였으며 크로스헤드 스

피드는 50 mm/min로 하였고 gage length는 100 mm로 설정하였다. 인장시편은 D638 규격에 따라 두께가 3.2 mm이며, 전체 길이가 165 mm이고 폭은 13 mm이며, 표점 거리가 50 mm 형태로 제조되었다. PC 복합체의 굴곡실험 또한 인스트론 만능시험기를 사용하여 측정하였고 시편은 ASTM D790 규격에 따라 두께 3.2 mm, 길이 127 mm, 그리고 폭은 12.7 mm의 직육면체 형태로 제조되었으며 크로스헤드 스피드는 5 mm/min로 고정하였다. 기계적 성질의 값은 시편 10 개의 측정값을 평균 내어 나타내었다. PC 복합체의 열전도도는 시편의 밀도와 비열을 측정한 후 laser flash method (LFA447, Netzsch, UK)를 이용하여 계산되었고 지름이 10 mm이고 두께가 0.1 mm인 disk 형태의 시편으로 측정하였다.

결과 및 토론

하이브리드 입자의 형태학. 제조된 Cu-xGnP 하이브리드 입자의 TEM 사진을 Figure 1에 나타내었다. 밀링 시간에 따라 Figure 1(a)에 보인 것처럼 2시간의 혼합공정을 거치면 xGnP가 일부분은 Cu-flake에 삽입되고 나머지 부분은 Cu 표면에 노출되어 있는 부분삽입 혼성입자의 형태가 관찰되었고, 혼합시간을 5시간으로 늘리게 되면 Figure 1(b)에 보여진 것처럼 Cu 내부에 xGnP 전체가 들어가 있는 완전 삽입 하이브리드입자를 제조할 수 있었다. 밀링 공정에서 xGnP는 볼과의 마찰에 의해서 파쇄와 층 구조가 파괴되면서 크기 및 두께가 감소하고, Cu-flake는 밀링과정에서 강한 압력을 받게 되어 냉간 용접(cold welding)에 xGnP가 Cu 내부에 삽입되는 현상이 발생하고 서로 뭉치게 되어 결국 큰 덩어리를 형성하게 된다. 이때 밀링 시간이 많이 경과될수록 xGnP의 크기는 작아지고, Cu-flake의 크기는 냉간 용접에 의해서 증가하며, Cu 내에 xGnP가 더 깊이 삽입된다는 것을 알 수 있다.

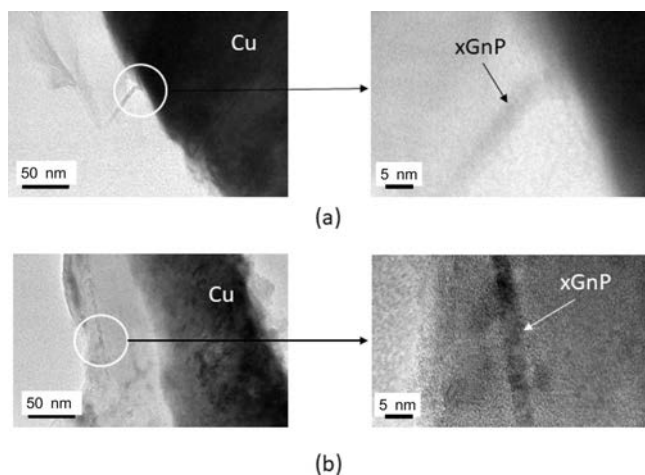


Figure 1. TEM images of (a) partially inserted; (b) fully inserted xGnP into Cu-flakes.

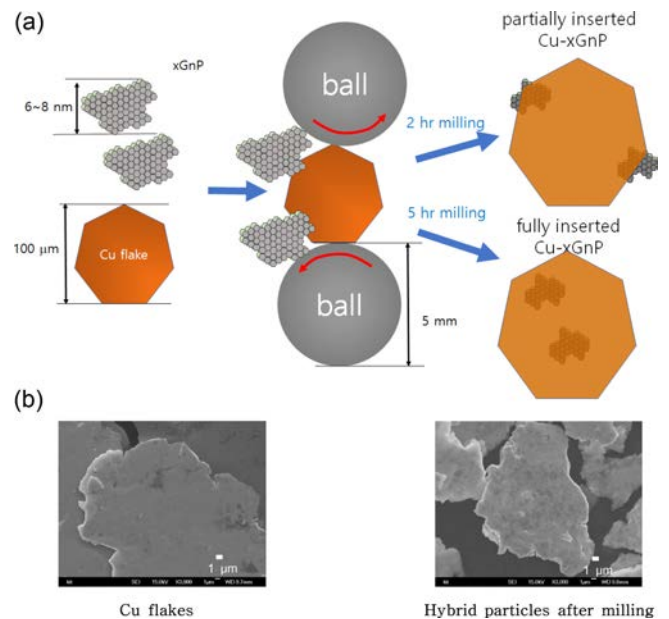


Figure 2. (a) Schematic for the fabrication of partially and fully inserted Cu/xGnP hybrid particles; (b) SEM images of Cu-flakes before milling and hybrid particles after milling.

Figure 2에 Cu-xGnP 혼성입자의 제조 방법을 도식화하여 표시하였고 SEM 분석을 통하여 밀링 공정 전의 Cu flake의 입자 직경은 대략 100 μm 정도이고 5시간 400 rpm으로 밀링 후에는 혼성입자의 크기가 50 μm 정도로 반으로 줄어들었다.

PC 복합체의 기계적 성질. Figure 3은 PC/Cu, PC/xGnP 및 PC/Cu-xGnP 복합체의 인장강도와 인장탄성률을 나타내고 있다. PC/xGnP 복합체에서 xGnP의 함량은 Cu-xGnP 하이브리드 분말 내의 xGnP 함량인 3 vol%를 고려하여 계산되어졌다. PC/xGnP 복합체의 경우는 xGnP 함량에 따라 인장강도의 값은 변화가 없고 PC/Cu 복합체의 경우도 Cu 함량에 따라 인장강도가 약간 증가하지만 큰 변화는 보이지 않는다. Cu-xGnP의 함량에 따라 PC/Cu-xGnP 복합체의 인장강도는 xGnP 삽입정도에 따라 값은 다르게 나타나지만 함량에 따른 경향은 비슷하게 얻어졌다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 경우 PC의 55.8 MPa에서 Cu-xGnP가 10 wt% 들어간 PC/Cu-xGnP 복합체의 58.4 MPa까지 일정하게 증가하다가 그 이상의 함량에서는 감소하고 있다. 마찬가지로 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 인장강도도 10 wt%에서 최고값인 63.3 MPa를 나타내고 그 이상의 함량에서는 감소하고 있다. 그 원인은 Cu-xGnP와 PC 간의 접착력이 약하여 복합체의 인장강도에 영향을 주기 때문이다. 즉, 인장강도는 파괴에 대한 물질의 저항을 측정하는데 이러한 약한 계면 접착력은 기존의 균열이 있는 것과 같은 효과가 있다. Cu-xGnP의 함량이 많아지면 균열 밀도가 높아지게 되고 결국 인장강도에 역효과를 나타나게 된다. 이 결과는 Figure 4에서 보이는 PC/

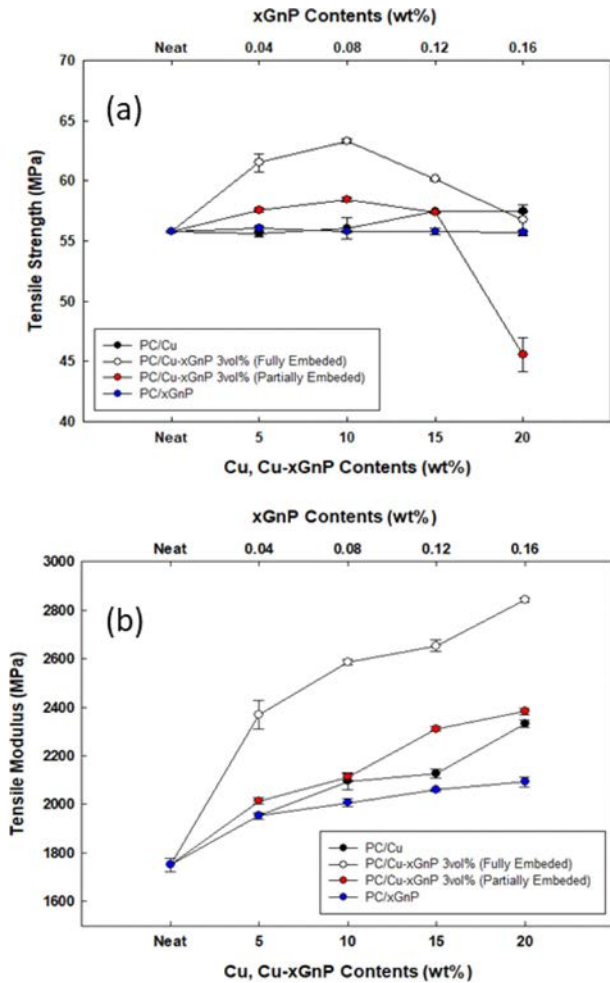
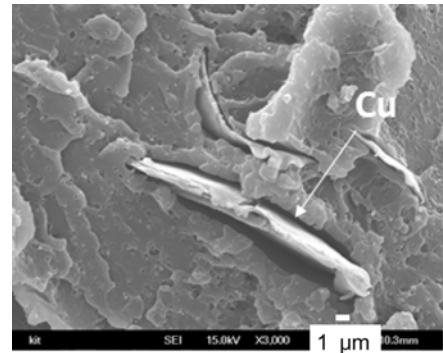


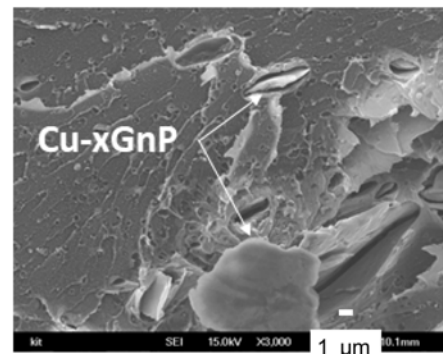
Figure 3. Tensile strength (a); modulus (b) of the PC composites with the content of Cu-flake, xGnP, and Cu-xGnP.

Cu와 PC/Cu-xGnP 복합체의 파단면을 보이는 SEM 사진에서도 알 수 있다. PC/xGnP 복합체의 SEM 사진에서 xGnP를 찾기 어려워 그 사진은 배제하였다. Figure 4에서 큰 덩어리의 Cu 뿐 아니라 Cu-xGnP를 볼 수 있는데 이는 PC와의 약한 계면 접착력을 나타내고 있다. 그러나 Cu-xGnP의 함량이 10 wt%인 Figure 4(b)를 보면 Cu-xGnP의 입자 크기가 줄어들 것을 알 수 있고 이는 상대적으로 큰 인장강도의 값을 나타내었다. Cu-xGnP의 함량이 20 wt%인 Figure 4(c)를 보면 Figure 4(a)에서 보이는 큰 덩어리의 Cu와 비슷한 크기의 Cu-xGnP 덩어리가 관찰되는데 이는 Cu-xGnP의 함량이 많아지면 완전 삽입된 xGnP의 효과는 사라지고 밀링과정에서 Cu의 뭉침현상이 더 뚜렷하게 나타나게 되고 이로 인하여 인장강도의 값이 Cu 20 wt%인 PC/Cu 복합체와 비슷한 값을 나타내고 있다.

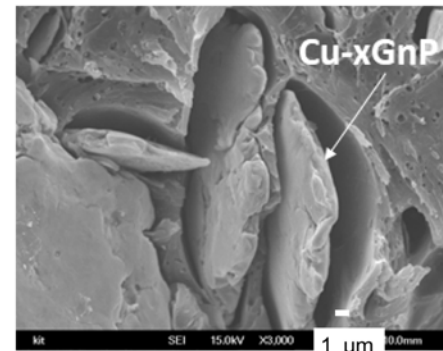
Figure 3(b)에서 보이고 있는 PC 복합체의 인장탄성률은 filler의 함량에 따라 일정하게 증가하는 경향을 보이고 있다.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM images of (a) PC/Cu-flake composite at loading of 20 wt% Cu-flake; (b) and (c) fully inserted PC/Cu-xGnP composites at loading of 10 wt% and 20 wt% Cu-xGnP, respectively.

이는 PC 대비 분산상으로 존재하는 filler가 훨씬 강직(rigid)하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. PC/Cu 복합체의 인장탄성률은 PC의 1750 MPa에서 Cu가 20 wt% 함유된 복합체의 2333 MPa로 약 33%의 증가를 보였고 PC/xGnP 복합체의 경우도 xGnP가 20 wt% 함유된 복합체의 탄성률이 2092 MPa로 약 20%의 증가를 보였다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 인장탄성률은 PC의 1750 MPa에서 Cu-xGnP가 20 wt% 함유된 복합체의 2382 MPa로 36%의 증가를 보였고 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 경우는 Cu-xGnP가 20 wt%

에서 2842 MPa로 62%의 증가를 나타내어 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 인장탄성률이 더 높게 측정되었다. 이러한 결과는 부분 삽입된 Cu-xGnP 하이브리드 입자가 압출기에서 PC와 복합화될 때 높은 전단속도에 의해 일정 부분 xGnP가 Cu-flake로부터 빠져나오는 현상으로 설명할 수 있다. 이전에 발표된²⁶ PC/Al-CNT 복합체의 경우에서도 압출 공정에서 CNT가 Al-flake로부터 빠져나와 복합체의 기계적 성질에 영향을 준다고 보고하였다. 물론 완전 삽입된 Cu-xGnP 하이브리드 입자의 경우도 PC와의 압출공정에서 일부 xGnP가 빠져나오지만 그 정도는 부분 삽입된 경우보다 적고 그 결과 같은 함량에서 더 높은 인장탄성률을 값이 얻어진다고 판단된다. 순수 PC 대비 기존 PC/xGnP 또는 PC/GnP 복합체의 경우^{5,6} 인장탄성률의 증가가 GnP 7 wt% 기준으로 50-52% 정도 증가하였는데 본 연구에서 Cu-xGnP 하이브리드 입자를 사용한 복합체의 경우 10 wt%에서 xGnP를 사용한 복

합체보다 인장탄성률이 30%까지 증가함을 확인할 수 있었고 물성 향상에 하이브리드 입자를 사용하는 것이 효과적임을 확인하였다.

Figure 5는 PC 복합체의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 보이고 있다. PC/xGnP 복합체의 굴곡강도는 xGnP의 함량에 따라 PC와 큰 차이 없이 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. PC/Cu 복합체의 경우는 Cu의 함량이 10 wt%까지는 큰 변화가 없다가 그 이상의 함량에서 급격하게 증가하여 Cu 20 wt% 함량에서 PC의 64 MPa에서 76 MPa로 19% 증가를 보였다. PC/Cu-xGnP 복합체의 굴곡강도의 경우 인장강도와 비슷하게 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체보다 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 굴곡강도 값이 크게 나타나고 있다. 흥미로운 것은 인장강도와 마찬가지로 일정한 Cu-xGnP의 함량에서 굴곡강도의 최고값이 얻어진다는 것이다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체에서는 Cu-xGnP의 함량이 10 wt%에서 77 MPa의 최고값을 나타내고 그 이상에서 감소하는 경향을 보이고 있고 마찬가지로 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 경우도 같은 함량에서 86 MPa의 최고값을 나타내고 그 이상의 함량에서 일정하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 굴곡 강도의 최고값을 비교해보면 PC의 굴곡강도 값인 64 MPa에 비해 각각 20%와 36%의 증가를 보여주고 있다. PC/Cu-xGnP 복합체의 인장강도에 비해 굴곡강도가 증가하는 것은 Cu-flake 및 xGnP의 판상 구조에 기인한다고 판단된다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체보다 완전 삽입된 복합체의 굴곡강도 값이 큰 것은 앞에서 언급했듯이 압출공정 중에 xGnP가 Cu-flake로부터 빠져나왔기 때문이라 생각한다. 이렇게 빠져나온 xGnP는 서로 뭉치게 되어 굴곡강도에 영향을 미치게 되는데 상대적으로 완전 삽입된 xGnP는 부분 삽입된 xGnP에 비해 빠지는 정도가 약하여 같은 Cu-xGnP 함량에서 상대적으로 높은 굴곡강도의 값을 보이게 된다. 그러나 굴곡강도의 최고점을 지나 감소하는 것은 그 함량 이상에서는 빠지는 xGnP의 양이 많아지고 결국 서로 뭉치게 되어 굴곡강도의 감소로 나타난다. PC 복합체의 굴곡탄성률은 인장탄성률과 같이 filler 함량에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. PC/xGnP 복합체의 경우는 xGnP 함량에 따라 큰 변화없이 약간 증가하는 경향을 보이고 있고 PC/Cu 복합체의 경우는 Cu 20 wt% 함량에서 PC의 2466 MPa에 비해 2732 MPa로 11%의 증가를 보였다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체에 비해 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 굴곡탄성률은 함량에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체는 Cu-xGnP 함량이 20 wt%에서 3019 MPa까지 PC에 비해 22%의 증가를 나타내었고 완전 삽입된 경우는 Cu-xGnP 함량이 20 wt%에서 3138 MPa로 27% 증가하였다.

열전도도. Figure 6는 Cu-flake, xGnP 및 Cu-xGnP 함량에 따라 PC 복합체의 열전도도를 나타내고 있다. PC/Cu 복합체의 열전도도는 Cu 함량이 0에서 20 wt%로 증가함에 따라

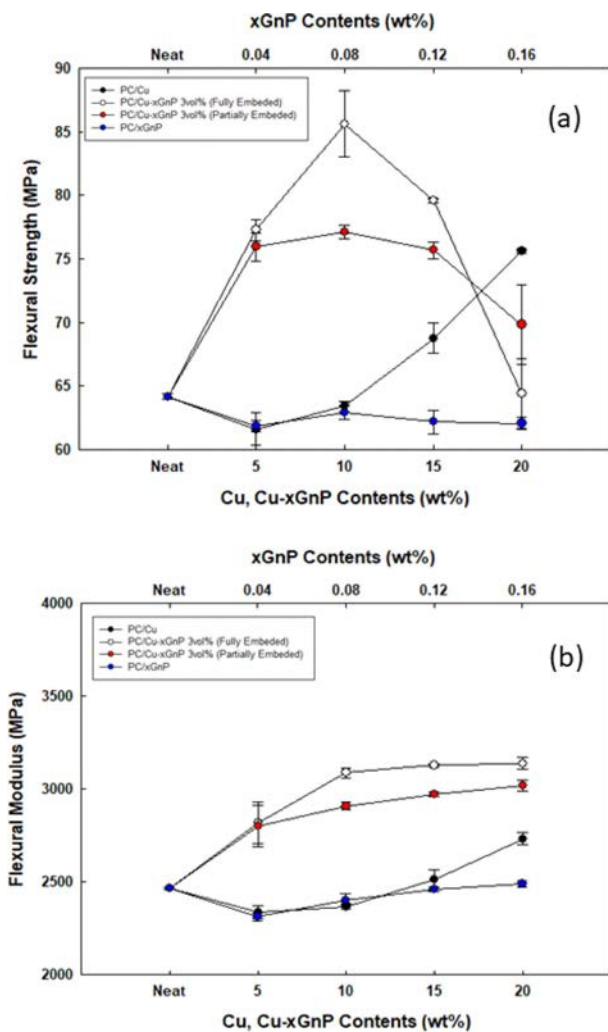


Figure 5. Flexural strength (a); modulus (b) of the PC composites with the content of Cu-flake, xGnP, and Cu-xGnP.

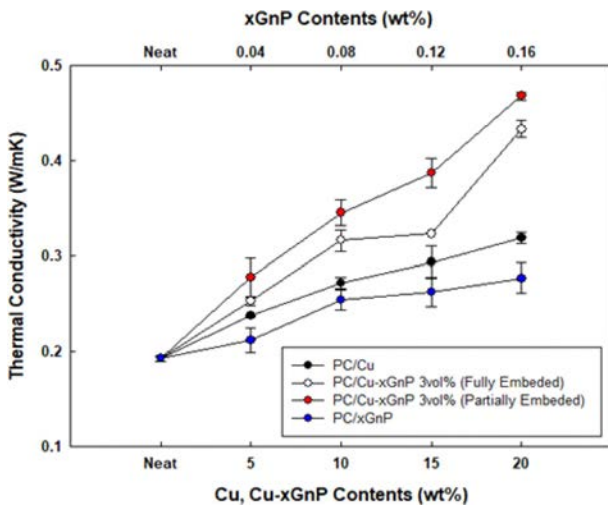


Figure 6. Thermal conductivity of PC composites with the content of Cu-flake, xGnP, and Cu-xGnP.

0.19에서 0.31 W/m-K까지 증가하였고 PC/xGnP 복합체의 경우는 xGnP의 함량이 20 wt%로 증가하였을 때 0.27 W/m-K까지 증가하였다. 열전도도가 우수한 Cu와 xGnP를 첨가하였어도 PC와의 계면접착력이 떨어져 위의 PC 복합체의 열전도도는 개선되지 않았다. 이에 반해 PC/Cu-xGnP 복합체의 열전도도는 상대적으로 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 경우는 Cu-xGnP 함량에 따라 0.19에서 0.43 W/m-K까지 증가하였고 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 경우는 함량에 따라 0.46 W/m-K까지 증가하였다. 흥미로운 것은 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체의 열전도도가 완전 삽입된 것보다 더 높게 나온다는 것이다. 이러한 결과는 부분 삽입된 xGnP나 일부 압출공정에서 빠져나온 xGnP가 Cu-flake 간의 네트워크를 형성하여 열전달 경로(thermal conduction path)를 형성하고 완전 삽입된 경우에는 일부 압출공정에서 xGnP가 빠져나오기는 하지만 xGnP가 Cu 내부에 존재하기 때문에 부분 삽입된 경우보다는 열전달 경로를 형성할 수 없기 때문이라고 생각되어 진다.

결 론

본 연구에서는 Cu-flake와 xGnP를 하이브리드하여 입자를 제조한 후 PC와 복합화하여 PC/Cu-xGnP 복합체를 제조하였고 복합체의 기계적 성질과 열전도도를 측정하였다. Cu-xGnP 하이브리드 입자를 제조할 때 불 밀링 시간에 따라 xGnP가 Cu-flake에 부분 삽입과 완전 삽입된 Cu-xGnP 하이브리드 입자의 제조가 가능하였다. 부분 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체는 완전 삽입된 복합체보다 열전도도는 우수한 결과를 나타내었고 기계적인 성질에서는 완전 삽입된 PC/Cu-xGnP 복합체가 우수하였다. PC에 xGnP를 직접 분산시키는 것은 어렵지만

Cu-flake와 하이브리드화하면 간접적으로 xGnP의 분산을 용이하게 하고 나아가 기계적 성질과 열전도도가 우수한 PC 복합체를 얻을 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2020년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단·나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구임(No. 2017M3A7B4014045).

참 고 문 헌

1. Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 1475-1489.
2. Kim, H.; Macosko, C. Processing-Property Relationships of Polycarbonate/Graphene Composites. *Polymer* **2009**, 50, 3797-3809.
3. Yoonessi, M.; Gaier, J. R. Highly Conductive Multifunctional Graphene Polycarbonate Nanocomposites. *ACS Nano* **2010**, 4, 7211-7220.
4. Müller, M. T.; Hilarius, K.; Liebscher, M.; Iellinger, D.; Alig, I.; Pötschke, P. Effect of Graphite Nanoplate Morphology on the Dispersion and Physical Properties of Polycarbonate Based Composites. *Materials* **2017**, 10, 545.
5. Oyarzabal, A.; Christiano-Tassi, A.; Laredo, E.; Newman, D.; Bello, A.; Etxeberria, A.; Equiazabal, J. L.; Zubiter, M.; Mugica, A.; Müller, A. J. Dielectric, Mechanical and Transport Properties of Bisphenol A Polycarbonate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Blending. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, 44654.
6. King, J. A.; Via, M. D.; Morrison, F. A.; Wiese, K. R.; Beach, E. A.; Cieslinski, M. J.; Bogucki, G. R. Characterization of Exfoliated Graphite Nanoplatelets/Polycarbonate Composites: Electrical and Thermal Conductivity, and Tensile, Flexural, and Rheological Properties. *J. Compos. Mater.* **2011**, 46, 1029-1039.
7. Zakoull, M.; Parveen, F.; Harish, A.; Ahmad, N. Artificial Neural Network Based Prediction on Tribological Properties of Polycarbonate Composites Reinforced with Graphene and Boron Carbide Particle. *Mater. Today* **2020**, 26, 296-304.
8. Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R.; Mühlhaupt, R. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based Upon Expanded Graphite Oxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 316-327.
9. Potts, J. R.; Murali, S.; Zhu, Y.; Zaho, X.; Ruoff, R. S. Microwave-Exfoliated Graphite Oxide/Polycarbonate Composites. *Macromolecules* **2011**, 44, 6488-6495.
10. Gedler, G.; Antunes, M.; Realinho, V.; Velasco, J. I. Thermal Stability of Polycarbonate-Graphene Nanocomposite Foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 1297-1304.
11. Via, M. D.; King, J. A.; Keith, J. M.; Bogucki, G. R. Electrical Conductivity Modeling of Carbon Black/Polycarbonate, Carbon Nanotube/Polycarbonate, and Exfoliated Graphite Nanoplatelet/Polycarbonate Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 182-189.

12. Yoon, S. H.; Jung, H. T. Grafting Polycarbonate Onto Graphene Nanosheets: Synthesis and Characterization of High Performance Polycarbonate-graphene Nanocomposites for ESD/EMI Applications. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 45902-45910.
13. Kim, S. Y.; Ye, J. N.; Yu, J. Thermal Conductivity of Graphene Nanoplatelets Filled Composites Fabricated by Solvent-Free Processing for the Excellent Filler Dispersion and a Theoretical Approach for the Composites Containing the Geometrized Fillers. *Composites Part A* **2015**, *69*, 219-225.
14. Gu, J.; Xie, C.; Li, H.; Dang, J.; Geng, W.; Zhang, Q. Thermal Percolation Behavior of Graphene Nanoplatelets/Polyphenylene Sulfide Thermal Conductivity Composites. *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 1087-1092.
15. Alam, F. E.; Dai, W.; Yang, M.; Du, S.; Li, X.; Yu, J.; Jiang, N.; Lin, C. T. *In situ* Formation of a Cellular Graphene Framework in Thermoplastic Composites Leading to Superior Thermal Conductivity. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *48*, 6164-6169.
16. Wu, K.; Lei, C.; Huang, R.; Yang, W.; Chai, S.; Geng, C.; Chen, F.; Fu, Q. Design and Preparation of a Unique Segregated Double Network with Excellent Thermal Conductive Property. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7637-7647.
17. Chu, K.; Jia, C. Enhanced Strength in Bulk Graphene-Copper Composites. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211*, 184-190.
18. Li, M.; Che, H.; Liu, X.; Liang, S.; Xie, H. Highly Enhanced Mechanical Properties in Cu Matrix Composites Reinforced with Graphene Decorated Metallic Nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 3725-3731.
19. Tang, Y.; Yang, X.; Wang, R.; Li, M. Enhancement of the Mechanical Properties of Graphene-Copper Composites with Graphene-Nickel Hybrids. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *599*, 247-254.
20. Li, W.; Li, D.; Fu, Q.; Pan, C. Conductive Enhancement of Copper/Graphene Composites Based on High-Quality Graphene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80428-80433.
21. Gao, X.; Yue, H.; Guo, E.; Zhang, H.; Lin, X.; Yao, L.; Wang, B. Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 601-607.
22. Saboori, A.; Pavese, M.; Badini, C.; Fino, P. A Novel Approach to Enhance the Mechanical Strength and Electrical and Thermal Conductivity of Cu-GNP nanocomposites. *Metall. Mater. Trans. A* **2018**, *49*, 333-345.
23. Lia, W.; Lia, D.; Fua, Q.; Pan, C. Conductive Enhancement of Copper/Graphene Composites Based on High-Quality Graphene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80428-80433.
24. Park, H. J.; Badakhsh, A.; Im, I. T.; Kim, M.-S.; Park, C. W. Experimental Study on the Thermal and Mechanical Properties of MWCNT/Polymer and Cu/Polymer Composites. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *107*, 907-917.
25. Hwang, S. H.; Bang, D. S.; Yoon, K. H.; Park, Y. B.; Lee, D. Y.; Jeong, S. S. Fabrication and Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Powder and Polycarbonate/Aluminum-Carbon Nanotube Composites. *J. Compos. Mater.* **2010**, *44*, 2711-2722.
26. Kim, J. S.; Lee, Y. S.; Yoon, K. H.; Han, J. H. Mechanical Properties and Thermal Conductivity of PC Composite Containing Aluminum-exfoliated Graphite Nanoplatelet Hybrid Powder. *Polym. Korea* **2021**, *45*, 1-5.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.