

## 저경도 Poly(organosiloxane) Rubber Composite의 제조와 열전도 특성

강두환<sup>†</sup> · 여학규

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 고분자공학과  
(2004년 11월 19일 접수, 2005년 2월 7일 채택)

### Preparation and Thermal Conductivity of Poly(organosiloxane) Rubber Composite with Low Hardness

Doo Whan Kang<sup>†</sup> and Hak Gue Yeo

Hyperstructured Organic Materials Research Center,  
Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea  
(Received November 19, 2004; accepted February 7, 2005)

**초록 :** Octamethylcyclotetrasiloxane(D<sub>4</sub>)과 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane(D<sub>3</sub><sup>Me,Ph</sup>)을 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinylsiloxane(MVS)과 평형중합시켜 dimethylsiloxane과 methylphenylsiloxane block unit를 갖는  $\alpha,\omega$ -vinyl poly(dimethyl-methylphenyl)siloxane prepolymer(VPMPS)를 제조하였으며 또한 D<sub>4</sub>와 1,3,5-trimethyl-1,3,5-trifluoropropylcyclotrisiloxane(D<sub>3</sub><sup>Me,F3P</sup>)을 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane과 평형중합시켜 dimethylsiloxane과 methyltrifluoropropyl siloxane block unit를 갖는  $\alpha,\omega$ -hydrogen poly(dimethyl-methyltrifluoropropyl)siloxane prepolymer(HPDMFS)를 제조하였다. VPMPS, HPDMFS, 열전도 필러 및 촉매를 고속교반기에 가하고 130 °C에서 킵과운당하여 저경도 poly(organosiloxane) rubber를 제조하였으며 이의 가교밀도는 115 °C에서 oscillation rheometer를 이용하여 측정하였다. 열전도성 충전제로 구상 알루미늄을 Horsfield's packing model에 따라 평균입자경의 분포를 조절하여 제조한 composite TC-POXR-2의 열전도도가 1.13 W/mK, 그리고 TC-POXR-4가 1.19 W/mK였으며 이는 단일입자경을 갖는 충전제를 가하여 제조한 경우보다 높은 열전도성을 나타내었다.

**Abstract:**  $\alpha,\omega$ -Vinyl poly(dimethyl-methylphenyl)siloxane prepolymer (VPMPS) was prepared by the equilibrium polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>), 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane (D<sub>3</sub><sup>Me,Ph</sup>), and 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinylsiloxane (MVS) as end-blocker. And also,  $\alpha,\omega$ -hydrogen poly(dimethyl-methyltrifluoropropyl)siloxane prepolymer (HPDMFS) was prepared from D<sub>4</sub>, 1,3,5-trimethyl-1,3,5-trifluoropropylcyclotrisiloxane (D<sub>3</sub><sup>Me,F3P</sup>), and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane. Poly(organosiloxane) rubber composite containing high thermal conductive filler was prepared by compounding VPMPS, HPDMFS, spherical alumina, and catalyst in high speed dissolver. The crosslinking density of poly(organosiloxane) composite was measured by oscillation rheometer. Poly(organosiloxane) composites of TC-POXR-2 and TC-POXR-4 prepared by controlling average diameters of thermal conductive filler, spherical alumina according to Horsfield's packing model were shown to 1.13 W/mK for TC-POXR-2 and 1.19 W/mK for TC-POXR-4.

**Keywords:** equilibrium polymerization, poly(organosiloxane) rubber, crosslinking density, spherical alumina, Horsfield's packing model.

## 1. 서론

최근 들어, 전기 및 전자산업이 발전함에 따라 반도체 소자에서 집적회로(integrated circuit : IC)와 전력용 반도체는 회로의 높은 집적도와 전력의 대용량화로 인해 사용시 소자에서 상당한 열이 발생하여 이들 소자의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 주변소자의 오동작, 기관의 열화 등의 원인이 되고 또한 방열을 효율적으로 하지 않을 경우 충분한 방열을 위한 공간이 소요되므로 기기를 소형화, 경량화시키기 어렵기 때문에 방열이 효과적으로 잘 이루

어지는 재료의 개발에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup> 일반적으로 실리콘 고무는 그 구조가 갖는 전기적 및 열적 특성 때문에 이를 binder로 한 방열 재료로 많이 사용되고 있다. 그러나 실리콘 자체의 열전도성은 0.22 W/mK로 낮기 때문에 열전도성을 높이기 위해 다량의 열전도성 충전제를 충전하여야 한다. 실리콘 고무에 많은 양의 열전도성 충전제를 충전시킨 고무는 경도가 높아져 유연성이 저하되며 발연 면과의 밀착성이 떨어지게 됨으로써 고효율의 열전도성을 갖게 하는 데는 어려움이 많다. 높은 열전도성을 갖는 복합재료를 제조하기 위해서는 열전도성 충전제를 고충전시켜 주는 방법이 필요하며<sup>3,4</sup> W. Smith 및 T. Lewis 등은 열전도성 충전제의 입자모양과 크기를 조절하여 줌으로써 충전 밀도를 높이는 방법을 제시하였다.<sup>5-8</sup> 특히 고온 경화형 실리콘(high temperatue

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

vulcanization : HTV)의 경우 높은 점성의 실리콘 화합물이 사용되기 때문에 열전도성 충전제를 첨가하여도 우수한 방열특성을 갖는 화합물을 얻는 것에는 한계가 있고 경화시킨 다음 높은 경도를 갖게 되어 저경도 제품을 얻는 데는 문제가 많다. 따라서 본 연구에서는 열전도 특성을 갖는 실리콘 복합재료를 제조하는데 있어서 base 수지로  $\alpha,\omega$ -vinyl poly(dimethyl-methylphenyl)siloxane prepolymer(VPMPS),  $\alpha,\omega$ -hydrogen poly(dimethyl-methyltrifluoropropyl)siloxane prepolymer(HPDMFS), polyvinylsiloxane(PVS) prepolymer들을 각각 제조하였으며 이들을 적정량 반응시켜 가교밀도를 조절해 줌으로써 열전도 특성 충전제를 최대한 첨가해 줄 수 있는 저경도의 poly(organosiloxane)(POX) rubber를 제조하였다. 열전도성을 갖는 POXR composite는 VPMPS, HPDMFS, PVS 및 열전도성 충전제와 촉매를 고속교반기에 가하고 compounding하여 제조하였으며 도입된 충전제의 함량에 따른 열전도성 및 모폴로지 등을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

1,1,3,3-Tetramethyl-disiloxane(MS), hexamethyldisiloxane(MM), 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane(MVS), 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisilazane(VMS), 1,3,5-trifluoropropylmethylcyclotrisiloxane( $D_3^{Me,FP}$ ), 1,3,5-triphenylmethylcyclotrisiloxane( $D_3^{Me,Ph}$ ), hexamethylcyclotrisiloxane( $D_3$ ) 및 octamethylcyclotetrasiloxane( $D_4$ )는 Aldrich사와 Bayer사의 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다. 촉매는 Fluka사의 tetramethylammonium hydroxide(TMAH)를 구입하여  $D_3$ 와 반응시켜 tetramethylammonium siloxanolate(TMAS)로 제조하여 사용하였다. 열전도성 충전제는 Denka사 구상 알루미늄아 DAM-10(10  $\mu$ m), DAM-45(45  $\mu$ m)와 침상 알루미늄아 H-43(5  $\mu$ m) 및 boron nitride(BN)를 구입하여 그대로 사용하였다. Nanosilica는 건식법으로 제조한 Degussa사의 A-200으로 입자경이 80~100 nm이며 표면적이 200  $m^2/g$ 을 갖는 것을 사용하였다. Pt 촉매는 Bayer사의 시약급을 구입하여 사용하였으며, 이 밖에 toluene 및 기타 용매는 Aldrich사의 일급시약을 구입한 후 감압증류하여 사용하였다.

### 2.2 Tetramethylammonium silanolate(TMAS)의 제조

TMAS는 C. S. Elsbernd의 방법을 참조로 하여 제조하였다.<sup>9</sup> 이를테면 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소유입구가 장착된 4구 플라스크에 질소를 유입시키면서 30 g의  $D_4$ 에 1.45 g의  $(CH_3)_4NOH$ 를 100 mL 반응기에 취하고 70  $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 반응시키고 수분을 제거하여 반투명한 점성을 갖는 TMAS를 얻었다(수득률 83%).

### 2.3 $\alpha,\omega$ -Vinyl Poly(dimethyl-methylphenyl)siloxane(VPMPS)의 합성

VPMPS의 합성은 McGrath의 방법을 참조하여 제조하였다.<sup>10</sup> 이를테면, TMAS의 제조장치에 질소를 유입시켜 주면서  $D_4$ ,  $D_3^{Me, Ph}$  및 MVS를 각각 14 : 4 : 1의 mole 비로 반응기에 가해준 다음 TMAS를 반응물에 대해 0.2 wt%를 가하고 90  $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 평형 중합시켰다. 반응이 완결된 후, 반응물의 온도를 120  $^{\circ}C$ 로 승온시켜 촉매인 TMAS를 탈활성화시켰으며 고진공하에서 미반응물 및 cyclic 화합물들을 제거하여 고점성도의 VPMPS를 얻었다(수득률 : 78%).

### 2.4 $\alpha,\omega$ -Hydrogen Poly(dimethyl-methyltrifluoropropyl)siloxane(HPDMFS)의 합성

HPDMFS의 합성은 VPMPS의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하였다. 이를테면, TMAS의 제조장치에 질소를 유입시켜 주면서  $D_4$ ,  $D_3^{Me,FP}$  및 MS의 mole 비를 4 : 2 : 1로 투입한 후 여기에 촉매로 TMAS를 반응물에 대해 0.2 wt% 첨가하여 90  $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 평형중합을 시켰다. 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 120  $^{\circ}C$ 로 승온시켜 촉매인 TMAS를 탈활성화시켰으며 고진공하에서 미반응물 및 cyclic 화합물들을 제거하여 dimethyl 및 methyl trifluoropropylsiloxane block unit가 도입된 점조상의 HPDMFS를 제조하였다(수득률 : 50%).

### 2.5 POX Rubber의 제조

저경도 POX rubber의 제조는 백금촉매 및 가교제의 유무에 따라 조성물 A와 조성물 B로 분류하여 제조하였다. 이를테면 Table 1에 나타낸 바와 같이 조성물 A는 VPMPS 100 phr에 대하여 VMS 1.5 phr, 보강성 실리카 10 phr, 백금촉매 50 ppm을 Linden사 고속교반기(Model: KI 10)에 가하고 130  $^{\circ}C$ 에서, 50~400 rpm으로 2시간 동안 혼합시켜 제조하였으며 조성물 B는 VPMPS 100 phr에 대하여 VMS 1.5 phr, 보강성 실리카 10 phr, HPDMFS를 5, 10, 및 15 phr로 Linden사 고속교반기에 각각 가하고 130  $^{\circ}C$ 에서, 2시간 동안 100~500 rpm으로 혼합하여 제조하였다.

### 2.6 열전도성 POX Rubber Composite의 제조

POX의 제조에서 조성물 A와 B를 1 : 1로 취하여 제조한 FS-1, 2 및 3 각각 100 phr에 대하여 입자분포를 조절한(알루미늄의 크기를 45  $\mu$ m 단독, 45  $\mu$ m : 10  $\mu$ m = 85 : 15 wt%, 10  $\mu$ m 단독 및 10  $\mu$ m : 5  $\mu$ m = 85 : 15wt%로 조절함) 알루미늄 입자 600 phr를 고속교반기에 첨가한 후 50  $^{\circ}C$ 에서 100 rpm으로 2시간 동안 혼합하고 고진공에서 30분 동안 탈포하여 열전도성 composite TC-POXR-1, TC-POXR-2, TC-POXR-3 및 TC-POXR-4를 제조하였다. 열전도성 충전제가 고충전된 POXR composite를 130×130×2 mm 시험편 규형에 가하고 170  $^{\circ}C$ 에 10분간 100  $Kg/cm^2$ 의 압력으로 가교시켜 저경도 열전도성 POXR 시험편을 제조하였다.

### 2.7 적외선 분광분석

적외선 분광분석(FT-IR)은 Perkin Elmer spectrum GX를 이용하여 측정하였다. 시료를 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하여 측정하였다.

### 2.8 핵자기 공명분석

$^{13}C$ -NMR 및  $^1H$ -NMR은 Variann사제 200 MHz EM-360을 사용하여 측정하였으며 시료는 기준물질인 tetramethylsilane(TMS)이 0.01 % 함유된  $CDCl_3$  용액에 용해시켜 측정하였다.

### 2.9 가교도 측정

POXR의 가교도는 ASTM D 2084의 시험방법에 따라 Monsanto사

Table 1. Formulation of POX Rubber

Exp. No.	(unit : phr)					
	FS-1		FS-2		FS-3	
	A	B	A	B	A	B
VPMPS	100	100	100	100	100	100
Silica	10	10	10	10	10	10
VMS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Pt(ppm)	50	0	50	0	50	0
HPMFS-1	0	5	0	0	0	0
HPMFS-2	0	0	0	10	0	0
HPMFS-3	0	0	0	0	0	15

oscillation disk cure meter(Model : ODR 100)를 사용하여 측정하였으며 측정온도는 110 °C 그리고 회전각도는 1도로 하였다.

**2.10 점착 특성 측정**

점착력은 KS F3204 방법에 따라 측정하였다. 이를테면 경화된 POX 고무위에 일정한 간격으로 홈을 낸 알루미늄 판을 올려놓고 5 kg의 하중을 1시간 동안 가해준 후 Instron사 만능재료시험기(Model: 4411)를 이용하여 알루미늄 판과 액상 실리콘 고무와의 점착각도를 측정하였다.

**2.11 열전도도의 측정**

열전도도는 Kyoto Electronics Manufacturing사의 quick thermal conductivity meter(Model : QTM 500)를 사용하여 측정하였다. 시험편은 50×100×2(mm)의 크기로 하였고 QTM식 probe를 이용하여 측정하였다. Reference plate로는 R1-2( $\lambda=1.418$  W/mK), R2-2( $\lambda=0.233$  W/mK), R3-2( $\lambda=0.0350$  W/mK) 및 R7-2( $\lambda=3.38$  W/mK)를 사용하였다. 열전도도는 다음식을 이용하여 구하였다.

$$\lambda = K \times \frac{I^2 \ln(t_2/t_1)}{V_2 - V_1} - H$$

여기서,  $\lambda$  : 열전도도

$K, H$  : 상수

$V_1, V_2$  : 시간  $t_1$  및  $t_2$ 에 의한 열전대의 기전력(mV)

$I$  : 가열선에 흐르는 전류(A)

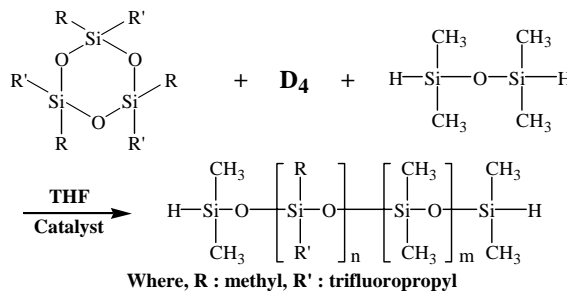
**2.12 모폴로지의 측정**

무기충전제가 충전된 POXR composite의 모폴로지는 Hitachi사 FE-SEM, S-800 Microscope를 사용하여 측정하였다. 액체질소에 가교된 POXR composite 스위트를 침지시켜 냉각시킨 후 파단하고 그 표면의 해상도를 증가시키기 위해 gold coating하여 측정하였으며 측정 시 배율은 500~1500배, 가속전압은 1 kV 이상이였다.

**3. 결과 및 토론**

**3.1 VPMPs와 HPDMFS의 제조**

비닐기가 양말단에 치환되고 dimethylsiloxane과 methylphenylsiloxane을 block unit로 갖는 예비중합체(VPMPs)를 제조하는데 있어서 염기성 촉매인 TMAS가 보다 산성이 큰  $D_3^{Me,F3P}$ 를 먼저 공격하여 methylphenylsiloxane block unit가 먼저 형성되고 다음에  $D_4$ 가 중합되어 dimethylsiloxane block unit가 생성되며 MVs로 end block 됨을 알 수 있었다<sup>11,12</sup>. 또한 dimethylsiloxane과 methyltrifluoropropylsiloxane을 block unit로 갖는 예비중합체(HPDMFS)를 제조하는데 있어서도  $D_4$ 보다  $D_3^{Me,F3P}$ 의 극성이 높아<sup>13</sup> TMAS 촉매가 먼저  $D_3^{Me,F3P}$ 를 공격하여 methyltrifluoropropylsiloxane block unit가 먼저 생성되고 다음에  $D_4$ 가 중합되어 dimethylsiloxane block unit가 생성되며 양말단에 hydrogen기를 갖는 MS로 end block 됨을 알 수 있었으며 이에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 일반적으로  $D_3^{Me,F3P}$ 를 고온에서 중합시키면 해중합이 일어나는 것으로 알려져 있어 80 °C에서 중합시켰다.<sup>14</sup> HPDMFS 예비중합체를 제조하는데 있어서  $D_4$ ,  $D_3^{Me,F3P}$  및 MS의 mole 비를 변화시키면서 반응시켜 얻어진 예비중합체 내에서 dimethylsiloxane과 methyl trifluoropropylsiloxane block unit



Scheme 1. Preparation of HPDMFS.

Table 2.  $T_g$  and Block Unit Contents according to Reactants Mole Ratio

Exp. No.	Reactants			Contents of block unit <sup>a</sup>		$T_g$ (°C)
	$D_4$	$D_3^{Me,F3P}$	MS	DMX <sup>b</sup>	TFPX <sup>c</sup>	
HPMFS-1	4	2	1	64	36	-120
HPMFS-2	2	4	1	46	54	-110
HPMFS-3	0	6	1	0	100	-95

<sup>a</sup> Contents of block unit for HPDMFS were determined from NIR.

<sup>b</sup> Dimethylsiloxane block unit in HPDMFS.

<sup>c</sup> Methyltrifluoropropylsiloxane block unit in HPDMFS.

의 함량을 NIR로 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 반응물의 mole 비에 따라 예비중합체에서 각 block unit의 함량 비율은 대체적으로 일치되고 있음을 알 수 있었다. 또한 각 생성물에 대한  $T_g$ 를 측정된 결과 methyltrifluoropropyl block unit가 증가됨에 따라  $T_g$ 가 증가되었으며 이들 예비중합체를 제조하는 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 생성된 HPDMFS에 대한 구조 확인을 위하여 FT-IR과 <sup>13</sup>C-NMR을 측정된 결과를 보면 1020과 1100  $cm^{-1}$ 사이에서 Si-O-Si의 결합에 기인한 흡수 피크, 2100  $cm^{-1}$ 에서 Si-H의 결합에 기인한 흡수 피크, 1243, 860, 800  $cm^{-1}$ 에서 Si에 결합된 methyl기에 기인한 흡수 피크, 1210, 1130, 1070  $cm^{-1}$ 에서 Si-F<sub>3</sub>P의 결합에 기인한 흡수 피크가 나타나 있으며 또한 <sup>13</sup>C-NMR 측정된 결과에서 보면 Si-F<sub>3</sub>P에 의한  $\alpha$ - $\beta$ -methylene의 탄소에 기인된 흡수 피크가 9.2와 27.00~28.20 ppm에서 그리고 CF<sub>3</sub>에 기인된 흡수 피크가 130.0 ppm에 나타나 있으며, Si-CH<sub>3</sub>에 기인된 탄소는 0.867 ppm에서 나타나 있는 것으로 보아 제조한 예비중합체의 구조를 확인할 수 있었다.

**3.2 POX Rubber의 가교도 및 점착특성**

본 연구의 응용분야인 방열소재는 방열효과를 높이고 공간을 최소화하기 위해 별도의 접착제나 고정장치를 사용하지 않고 방열쉬트 자체에 점착특성을 부여하여 CD-ROM 및 PDP 등의 금속면에 부착하여 사용하기 때문에 점착특성이 필수적으로 고려되어야 하며 또한 고효율의 열전도성 수지로 사용하기 위해서는 발열부와 방열쉬트와의 우수한 밀착력이 요구된다. Oscillation rheometer를 이용하여 POXR의 가교도 및 Instron을 이용한 POXR의 점착특성을 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 가교도는 최대의 torque( $M_H$ )에서 최소의 torque( $M_L$ )을 뺀 차이 즉  $\Delta M$  torque로 나타낼 수 있으며 그 결과를 보면 FS-1은 10.4 lb-in, FS-2는 9.6 lb-in 및 FS-3의 경우 4.7 lb-in로 나타나 bulky한 trifluoropropyl기의 도입량이 증가될수록 사슬의 유동성이 증가하여 가교밀도가 낮아진 것을 알 수 있었다. 또한 제조한 POXR의 점착특성의 경우 FS-1은 5.1

kg, FS-2는 6 kg 및 FS-3에서 10.4 kg으로 한 분자 내의 trifluoropropyl 기의 함량이 증가함에 따라 점착특성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 bulky한 분자구조 및 극성을 갖는 trifluoropropyl기가 증가함에 따라 가교밀도가 낮아지고 표면에 극성기가 많아짐에 따라 표면장력이 증가하여 점착강도가 증가된 것으로 사료된다.

3.3 POXR Composite의 열전도 특성

실리콘 고무에 열전도성을 부여하기 위해서는 높은 열전도성을 갖는 충전제를 다량으로 충전해 주어야 한다. 열전도성 충전제는 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silicon nitride(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), magnesium oxide, boron nitride(BN) 및 aluminum nitride(AlN) 등이 있으며 이들에 대한 특성을 보면 알루미늄의 열전도성은 30 W/mK, boron nitride는 a-축 방향인 경우 110 W/mK, c-축 방향인 경우 2 W/mK의 값을 갖는다. 그러나 BN의 경우 형상이 판상구조를 갖고 있어 a-축 방향으로만 높은 열전도성을 갖으며 c-축 방향으로로는 낮은 열전도성을 갖는다. 뿐만 아니라 표면적이 크고 비중이 낮아 액상 실리콘이나 실리콘 고무에 다량 충전하기가 어렵고 가격이 고가인 단점을 가지고 있다. 또한 AlN도 구조가 판상을 가지고 있어 충전시 점성도가 높아지고 균일하게 혼합하기가 어렵다. 반면 알루미늄은 제조 시 소성온도에 따라 입자의 모양이 다르게 되는데, 소성온도 1700 °C 부근에서는 crushed 입자 형태를 가지고 2000 °C 이상으로 높이면 대부분이 구상 형태로 얻어진다.<sup>15</sup> 2000 °C 이상의 소성온도에서 얻어진 구상 알루미늄을 사용할 경우 충전 밀도를 최대로 높일 수 있는 저점성도의 POXR composite을 제조할 수 있다. 또한 구상 알루미늄의 충전 밀도를 높이기 위해 Figure 1에 나타낸 것과 같은 Horsfield's packing model을 이용하여 입자경의 분포를 조절하여 충전하였다. 이를테면 A의 입자경을 갖는 알루미늄 1개에 A×0.414의 입자경을 갖는 알루미늄

를 1개, A×0.225의 입자경을 갖는 알루미늄을 2개, A×0.177의 입자경을 갖는 알루미늄 8개를 팩킹하면 최고의 충전율을 갖게 할 수 있다. Horsfield's packing model을 적용하여 비중이 4.0 g/cm<sup>3</sup>인 알루미늄을 이론적으로 계산하면 45 μm의 평균 입자경을 갖는 알루미늄 80~85 wt%에 10 μm의 평균 입자경을 갖는 알루미늄을 15~20 wt%를 충전할 경우 최대의 충전율을 갖는 model이 될 수 있으며 이 때 가장 높은 열전도성을 가질 것으로 예상된다. Figure 2는 구상 알루미늄과 BN의 함량에 따른 열전도성을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Figure 2에서 알 수 있듯이 알루미늄의 함량이 증가되면 열전도성이 증가하였으나 알루미늄의 함량이 20 vol%까지는 열전도성의 증가경향이 낮게 나타났다. 반면 20 vol% 이상부터 열전도도의 증가현상이 크게 나타났다. 이는 전도에 의해 열 전달이 일어나기 때문인데 알루미늄의 함량이 낮은 20 vol%까지는 열을 전달하는 경로가 미미하게 형성되었으나 20 vol% 이상에서는 열전도성 충전제의 접촉빈도가 높아지고 pore volume이 작아져 열전도도가 높아지는 것으로 사료된다. 또한 무기충전제 자체로 알루미늄의 3.6배의 열전도성을 갖는 BN(110 W/mK)을 동일한 체적비로 충전한 composite의 열전도성은 알루미늄으로 충전한 컴파운드의 열전도성보다 약 1.13배 정도 높아졌다. 이는 컴파운드의 열전도성은 열전도성 충전제의 자체 열전도성보다는 충전 밀도, 입자분포 및 입자의 모양 등에 더 많은 영향을 받는 것을 알 수 있었다. Figure 3은 Horsfield's packing model에 따라 알루미늄의 입자분포를 달리하여 제조한 POXR composite의 열전도성을 측정한

Table 3. Adhesion Properties of POX Rubber

Exp. No.		FS-1	FS-2	FS-3
Oscillation Rheometer	M <sub>L</sub>	2.8	2.8	2.7
	M <sub>H</sub>	13.2	12.4	7.6
	ΔM	10.4	9.6	4.7
Viscosity(Pa·s)		280	270	255
Adhesion property				
Maximum load (kg)		5.1	6	10.4

M<sub>L</sub> : Maximum torque(lb-in), M<sub>L</sub> : Minimum torque(lb-in), ΔM : Torque difference (lb-in).

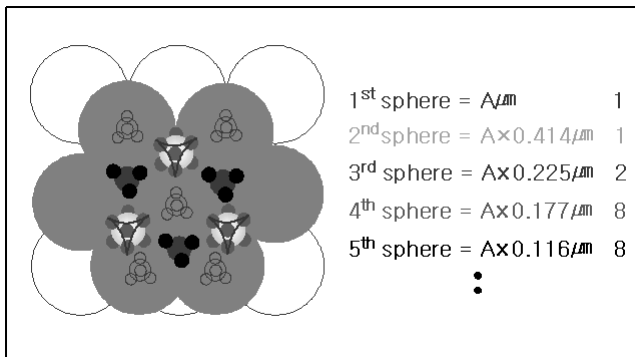


Figure 1. Ideal particle size distribution, according to Horsfield's packing model : Highest density model.

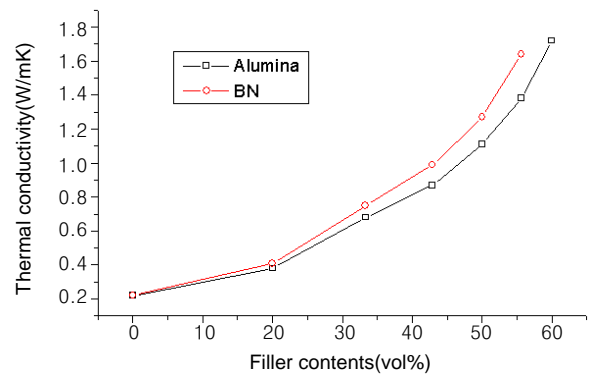


Figure 2. Thermal conductivity of POX rubber according to the filler contents.

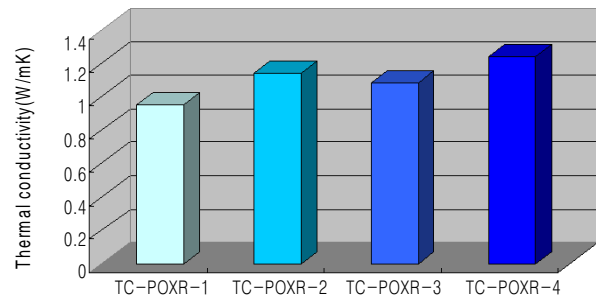
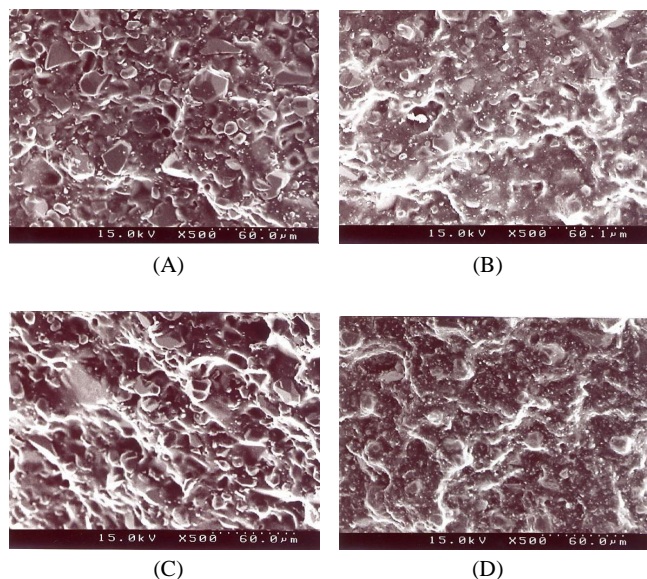


Figure 3. Thermal conductivity of POX rubber according to the particle size distribution. TC-POXR-1 : (D=45 μm), TC-POXR-2 : D(45 μm : 10 μm = 85 : 15), TC-POXR-3 : (D=10 μm), TC-POXR-4 : D(10 μm : 5 μm = 85 : 15).



**Figure 4.** SEM image of cross section for thermal conductive POX composite. (A) TC-POXR-1, (B) TC-POXR-2, (C) TC-POXR-3, and (D) TC-POXR-4.

결과를 그래프로 나타낸 것이다. Figure 3에서 보면 큰 입자경을 갖는 알루미늄 85 wt%와 작은 입자경을 갖는 알루미늄 15 wt%로 입자분포를 조절한 TC-POXR-2(입자경 ;  $45 \mu\text{m} : 10 \mu\text{m} = 85 : 15 \text{ wt}\%$ ) 및 TC-POXR-4(입자경 ;  $10 \mu\text{m} : 5 \mu\text{m} = 85 : 15 \text{ wt}\%$ )의 열전도성이  $1.13 \text{ W/mK}$  및  $1.19 \text{ W/mK}$ 로 보이며 입자분포를 조절하지 않은 TC-POXR-1과 TC-POXR-3의 열전도성이  $0.87$  및  $1.11 \text{ W/mK}$  값을 보이고 있어 입자분포를 조절한 경우 열전도성 모두 높게 나타났다. 이는 큰 입자의 알루미늄 사이에 생긴 공극에 작은 입자경을 갖는 알루미늄이 충전되어 충전 밀도가 높아지고 알루미늄 간의 접촉 면적이 높아졌 열전달 경로가 증가하였기 때문으로 사료된다.

### 3.4 POXR Composite의 모폴로지

높은 열전도성을 갖는 복합재료를 제조하기 위해서는 충전제-충전제 접촉 면적이 커야 하며 충전제 사이의 공극이 최소화되어야 한다. 열전도성 충전제의 함량 및 입자분포를 달리하여 제조한 POXR composite의 열전도성 충전제의 분포상태를 확인하기 위해 모폴로지를 측정하였으며 그 결과를 Figure 4에 각각 나타내었다. Figure 4의 (A), (B), (C) 및 (D)에서 보면 알루미늄 입자의 크기가  $45 \mu\text{m}$ (A) 및  $10 \mu\text{m}$ (C)로 단일 입자를 갖는 composite의 경우 수지와 충전제 사이의 공극률이 크게 나타나고 있으며 알루미늄의 입자크기 분포를 조절하여 얻은 composite에 대해 측정한 TC-POXR-2( $45 \mu\text{m} : 10 \mu\text{m} = 85 : 15 \text{ wt}\%$ ) (B), TC-POXR-4( $10 \mu\text{m} : 5 \mu\text{m} = 85 : 15 \text{ wt}\%$ )(D)를 보면 공극률이 적게 보이며 알루미늄이 silicone 수지에 잘 분산되었으며 열전도성 충전제의 접촉면적이 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 열전도성 POXR composite TC-POXR-2와 TC-POXR-4가 Horsfield's packing model에 따라 제조되어 열전도성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

## 4. 결론

$D_4$ 와  $D_3^{\text{MePh}}$ 을 MVS로 평형중합시켜 VPMPs를 그리고  $D_4$ 와  $D_3^{\text{MeF3P}}$ 를 MS와 평형중합시켜 HPDMFS를 각각 제조하였다. 이들을 base 수지로 하여 저경도 LSR을 제조하였으며 여기에 열전도성 충전제를 혼합하여 POXR composite를 제조하고 열전도 특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1)  $D_4$ 와  $D_3^{\text{MePh}}$ 을 MVS와 TMS 촉매하에서 평형중합시켜 dimethyl 및 methylphenylsiloxane block unit가 도입된 VPMPs를 제조하였다.
- 2)  $D_4$ 와  $D_3^{\text{MeF3P}}$  및 MS를 TMS 촉매 존재하에서 평형중합시켜 dimethyl 및 methylfluoropropylsiloxane block unit가 도입된 HPDMFS를 제조하였다.
- 3) VPMPs 100 phr에 대해 crosslinker로 HPDMFS 10 phr를 첨가하여 제조한 저경도 POXR에 구상 알루미늄을 첨가하고 혼합하여 POXR composite를 제조하였으며 열전도도를 측정한 결과  $60 \text{ wt}\%$  이상의 알루미늄이 충전되어야 알루미늄의 접촉빈도가 높아지고 pore volume이 작아져 열전도가 향상되었다.
- 4) Horsfield's packing model에 따라 알루미늄의 평균입자경의 분포를 조절하여 제조한 TC-POXR-2( $1.13 \text{ W/mK}$ )와 TC-POXR-4( $1.19 \text{ W/mK}$ )가 단일 입자경을 갖는 TC-POXR-1 및 TC-POXR-3보다 높은 열전도성을 나타내었다.

**감사의 글 :** 이 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

## 참고문헌

1. T. Mori and M. Senda, *IEICE Trans. Commun.*, **83**, 600 (2000).
2. J. Joo and C. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **88**, 513 (2000).
3. Yama Kawa, *et al.*, Japan Pat. 8-325457 (1996).
4. D. C. Degree, U.S. Pat. 4,574,879 (1986).
5. W. O. Smith, *Phys. Rev.*, **34**, 1272 (1929).
6. T. B. Lewis and L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1449 (1970).
7. D. R. Dinger and J. E. Flunk, *Particle Packing ; Review of Packing theories*, Fine Particle Society, 13th Annual Meeting, Chicago, 1982.
8. F. S. Ortega, R. G. Pileggi, P. Sepulveda, and V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **78**, 106 (1999).
9. C. S. Elsbernd, M. Spinu, V. J. Krukoni, P. M. Gallagher, D. K. Mohanty, and J. E. McGrath, *Silicone-based Polymer Science*, American Chemical Society, Washington, p.145 (1990).
10. J. E. Mcgrath, J. S. Riffle, L. Yilgor, and A. K. Banthia, *ACS Symp. Ser.*, **No. 211**, Chapter 2, 1983.
11. D. W. Kang, K. S. Lee, H. G. Yeo, and J. S. Shim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 594 (2002).
12. A. R. Gilbert and S. W. Kantor, *J. Polym. Sci.*, **40**, 35 (1959).
13. S. G. Park and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 494 (1995).
14. Edgar E. Bostick, *et al.*, U. S. Patent 3,337,497 (1967).
15. W. Buchner, R. Schliebs, G. Winter, and K. H. Buchel, *Industrial Inorganic chemistry*, Freedom Academy Pub. Co., Seoul, p. 359 (1995).