

## 필러 크기가 Nylon 66/SiC 복합재료의 열확산도에 미치는 영향

김성룡<sup>†</sup>

한국교통대학교 나노화학소재공학과

(2014년 12월 19일 접수, 2014년 12월 23일 수정, 2014년 12월 24일 채택)

## Effect of Filler Size on the Thermal Diffusivity of Nylon 66/SiC Composites

Sung-Ryong Kim<sup>†</sup>

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

(Received December 19, 2014; Revised December 23, 2014; Accepted December 24, 2014)

**요약:** 크기가 다른 2가지 SiC 필러를 Nylon 66에 충전하여 용융혼련 시켜 복합재료를 제조하고 필러 크기가 열확산도에 미치는 영향을 고찰하였다. 필러를 충전하지 않은 경우에 비하여 60 vol%의 SiC 필러를 함유한 경우에 복합재료의 열확산도가 10배 이상 증가함을 확인하였고, SiC 필러의 평균크기가 24  $\mu\text{m}$ 인 고분자복합재료의 열확산도가  $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으나 필러크기가 76  $\mu\text{m}$ 인 경우에는  $1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 20% 감소하였다. 필러의 크기가 24  $\mu\text{m}$ 인 경우에 열전도성 필러와 Nylon 66 매트릭스의 계면 접촉과 필러와 필러 사이의 접촉을 용이하게 하여 포논이 효과적으로 전달되는 것으로 보인다. Nylon 66보다 상대적으로 강직한 구조와 높은 가공온도를 가지는 Nylon 46를 매트릭스로 사용한 Nylon 46/SiC 400 (60 vol%) 복합재료의 열확산도는  $1.61 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였다.

**Abstract:** The effect of filler sizes on the thermal diffusivity of Nylon 66/SiC composites was investigated. By loading 60 vol% of SiC fillers on Nylon 66, the thermal diffusivity of the composites increased more than 10 times than that of unfilled Nylon 66 and the thermal diffusivity of composites with filler sizes of 24  $\mu\text{m}$  and 76  $\mu\text{m}$  increased to  $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$  and  $1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , respectively. It is speculated that the smaller filler size (24  $\mu\text{m}$ ) of SiC is more favorable for the formation of thermal conductive path than the larger size (76  $\mu\text{m}$ ) of filler composites. The thermal diffusivity of Nylon 46/SiC 400 (60 vol%) composites was  $1.61 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$  that was lower than that of Nylon 66/SiC (60 vol%) composites.

**Keywords:** SiC, Nylon 66, thermal diffusivity, interface

### 1. 서 론

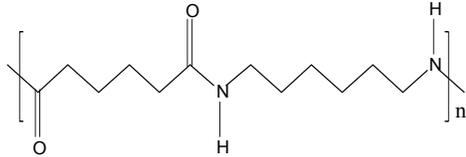
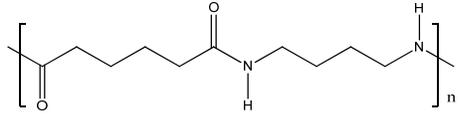
나일론 고분자는 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로 높은 기계적 및 열적 안정성과 우수한 치수안정성과 가공성을 가지는 결정성 고분자로 주로 자동차와 전기전자 용도에 많이 적용되는 소재이다. 나일론 66의 경우 결정영역을 포함하고 있어 폴리스티렌과 같은 비결정 고분자보다는 열확산도가 높지만 금속이나 세라믹 소재 보다는 현저히 낮은  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 낮은 열확산도를 가지고 있다. 최근 전자부품이 작아지고 열방출량이 높은 소자들의 사용이 증가함에 따라 열확산도가 높아 열방출이 용이한 하우징 소재를 사

용하여 부품 내부의 작동온도를 낮게 유지시키려는 연구가 진행되고 있는데, 일반적으로 전자기기의 수명은 작동 온도가 10°C 올라갈 때마다 반으로 감소한다고 보고되어 있다[1-3]. 따라서 열확산도가 높은 고분자 복합재료 하우징을 이용하여 내부의 온도를 낮게 유지시키는 것이 전자기기의 성능향상과 수명 연장에 매우 중요하다.

순수한 고분자 자체의 열확산도는 매우 낮기 때문에 이를 향상시키기 위하여 열전도도가 높은 세라믹과 금속필러를 사용한 고분자 복합재료를 개발하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 열전도도가 높은 필러로는 탄소섬유, 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀과 같은 탄소계 물질이 있으며 silicon carbide (SiC), aluminum nitride (AlN), boron nitride (BN), silicon nitride

<sup>†</sup>Corresponding author: Sung-Ryong Kim (srkim@ut.ac.kr)

**Table 1.** Structure and Properties of Nylon

Structure and Properties	Nylon 66	Nylon 46
Structure		
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.13	1.18
Melting temperature (°C)	267	295
Processing temperature (°C)	295	310
Thermal diffusivity (cm <sup>2</sup> /sec)	$1.58 \times 10^{-3}$ [4]	$1.63 \times 10^{-3}$
Torque (Nm)	0.2	0.2

(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)와 같은 세라믹 물질과 Cu power나 Al flake 같은 금속재료들이 존재하며, 이를 이용한 고열방출성 고분자 복합재료에 대한 연구가 진행되어 왔다[4-8]. 하지만 금속 필러는 부식의 위험이 있고 전기를 통하기 때문에 절연성 고방열 고분자 복합재료에는 세라믹 필러가 유리하다. 특히, SiC는 높은 열전도도와 강도를 가지고 있고, 가격이 상대적으로 저렴한 세라믹 필러로 복합재료에 적용되어 왔다. Gu 등은 폴리스티렌 기체에 SiC 휘스커와 SiC 입자를 하이브리드 필러로 이용하여 열전달 경로를 최대화시키는 연구를 수행하였고, SiC 필러와 폴리스티렌 매트릭스 사이의 계면 결합을 향상시키고 SiC 필러의 균일한 분산을 위하여 티타네이트 커플링제를 사용한 효과를 보고하였다[7].

비금속재료의 열전달은 금속재료와는 다르게 전자에 의하여 이루어지지 않고 포논의 진동에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있으며, 포논의 진동은 원자 간의 상호작용에 의하여 일어나며, 파동 형태로 재료 내부를 이동하는 것으로 알려져 있다[8]. 필러를 포함하는 복합재료에서 포논 산란은 필러와 매트릭스의 내부에 존재하는 결함이나 필러와 매트릭스 계면에서 주로 발생하기 때문에 이를 적절히 제어하는 것이 필요하다[5-8]. 고분자 내부에서 포논이 산란되지 않고 쉽게 이동되어 질 수 있는 열전달 경로 형성이 열전도도 향상에 더욱 중요한데 이는 필러의 부피비, 모양, 종횡비, 계면결합 등과 관련이 있다[9,10].

Zhou 등은 고밀도폴리에틸렌에 2차원의 판상구조를 가지는 boron nitride (BN)를 35 vol%로 고정시키고 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[8]. 폴리스티렌 매트릭스에 SiC 휘스커와 SiC 입자를 충전하는 경우 복합재료의 열전도도는 필

러 함량이 증감함에 따라 비선형적으로 증가하고, 같은 함량에서 휘스커가 입자보다 높은 열전도도를 갖는 것을 비교하여 보여주었다[7].

현재까지 다양한 세라믹 필러 등을 고분자에 적용하여 복합재료의 열전도도에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 발표되었지만, 입자크기가 다른 SiC를 사용하여 고분자 복합재료의 열확산도에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과는 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 Nylon 66 매트릭스에 필러의 입자크기가 다른 2종류의 SiC를 사용하여 Nylon 66/SiC 복합재료를 제조하고 복합재료의 SiC 입자크기가 고분자 복합재료의 열확산도 및 토크에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

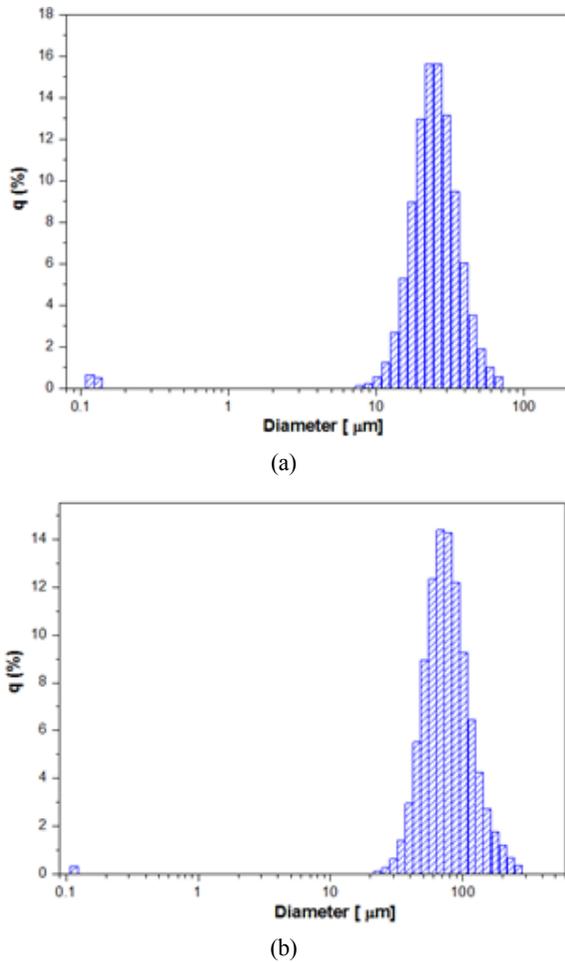
### 2.1. 실험 재료

매트릭스로 사용된 폴리아마이드로는 자동차용 부품에 많이 적용되는 Nylon 66 (Radipol®, Radichi Chemica, Italy)와 Nylon 46 (Stanyl®, DSM, Netherlands)를 사용하였으며 구조 및 기본적인 성질은 Table 1에 나타나 있다. Nylon 66과 Nylon 46는 펠렛 형태로 입수하여 사용하였다.

본 연구에서는 입자크기가 복합재료의 열확산도에 미치는 효과를 보기 위하여 2가지 종류의 SiC입자를 Sigma Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 2가지의 SiC 필러 모두 폴리곤 형태를 가졌으며 SiC 400 그레이드는 평균입경이 24 μm였으며, SiC 200-450 그레이드는 76 μm의 평균입경을 가졌다.

### 2.2. 시료 준비

매트릭스 고분자인 Nylon 66와 열전도성 필러인 SiC는 별도의 표면처리 없이 제조사로부터 입수한 상태로 사용하였다. Nylon 66와 SiC를 비닐백을 이용하



**Figure 1.** Distribution of SiC particle size (a) SiC 400 and (b) SiC 200-450.

여 부피비로 혼합한 후 Brabender® twin blade 배치믹서에 투입하여 295°C에서 60 rpm으로 10 min간 용융 혼련 한후 꺼내서 냉각시킨 후 이를 작은 조각형태로 잘라 핫 프레스를 이용하여 290°C에서 15 MPa의 압력으로 15 min동안 압축성형을 하여 ~2 mm 두께의 시트를 만들었다. 복합재료 시트의 열확산도 측정은 레이저 섬광법으로 측정하였으며 측정샘플의 크기는 지름 10 mm, 두께는 1 mm였으며, 측정을 용이하게 하기 위해 시료표면에 그래파이트 스프레이 코팅을 실시하였다. Nylon 46의 가공온도는 310°C였으며 기타 시료 준비과정은 동일하였다. 시료준비에 대한 자세한 사항은 본 연구자의 이전 논문에서 찾을 수 있다 [6,11].

### 2.3. 열확산도 측정

열확산도는 재료의 비정상(unsteady) 열전달에 대한 고유 특성 값으로 얼마나 빨리 온도변화에 따라 반응

하는지를 나타내며, 재료의 냉각과정을 예측하기 위해서는 열확산도 정보가 필요하다. 필러가 첨가되지 않은 순수 Nylon 66 및 복합재료의 열확산도를 측정하기 위하여 레이저 섬광법(laser flash method)을 이용하는 thermal constant analyzer (model : TC-7000, ULVAC Co., Japan)를 사용하였다. 레이저 섬광을 디스크 시료 전면부에 조사하여 흡수된 열이 ~1 mm 정도의 시료 두께(L)를 통과하여 뒷면의 온도를 상승시키게 되는데 뒷면의 온도가 최대가 되는 지점을 기준으로 1/2 ΔT 되는 온도까지 걸리는 시간(half-time,  $t_{1/2}$ )을 측정하여 아래의 식으로부터 열확산도( $\alpha$ )를 계산할 수 있다[11].

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

### 2.4. 형태 관찰

SiC 필러의 형태 및 크기와 저온파단된 Nylon 66/SiC 복합재료의 계면 및 필러 분산상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, model : JSM 6007-F, JEOL Co., Japan)을 사용하였다. 파단면 관찰시 부도체인 고분자재료의 전자대전 현상을 방지하여 선명한 이미지를 얻기 위하여 시편 표면에 아르곤 스퍼터링을 이용하여 수십 nm의 Pt를 코팅하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 필러 크기 분석 및 파단면 관찰

2가지 SiC 그레이드의 입자 분포 및 평균 입자 크기는 dynamic light scattering 현상을 이용하여(model : Zetasizer Nano, Malvern Co., England) 에탄올에 5%로 분산시킨 용액으로 측정하였으며 입자 크기 분포는 Figure 1과 같다. SiC 400 필러는 입자 크기가 7-70 μm의 분포를 가지며 평균입경이 24 μm인데 비하여 SiC 200-450 경우에는 입자 크기가 20-120 μm 범위의 분포를 가지며 평균입경이 76 μm로 SiC 400보다 3배 정도 큰 입자크기를 가졌다. 2종류의 SiC 그레이드 모두 종모양의 분포를 가지고 있으며 분포 형태가 유사하고, 0.12 μm 정도의 크기를 가지는 SiC 입자가 일부 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 주사전자현미경을 사용하여 필러의 형태를 관찰한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 전자현미경 관찰을 통하여 Figure 1에서 얻은 크기 및 분포를 확인할 수 있었으며, 2가지 그레이드가 서로 유사한 폴리곤 형태를 가지고 있고 종횡비가 2 이하이며, SiC 200-450의 경우 SiC 400보다 입자크기가 뚜렷하게 큰 것을 관찰할 수 있었다.

필러와 매트릭스의 강한 결합은 계면에 존재하는 열전도도가 낮은 기포(0.0024 W/mK)를 없애 주어 포

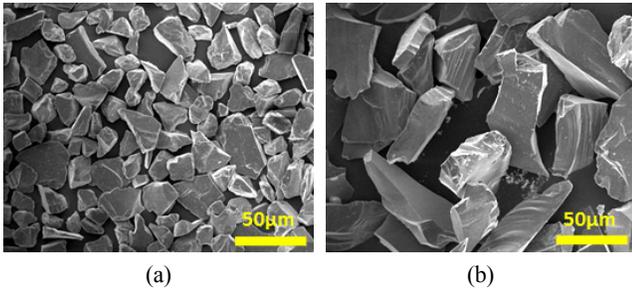


Figure 2. FESEM images of (a) SiC 400 and (b) SiC 200-450.

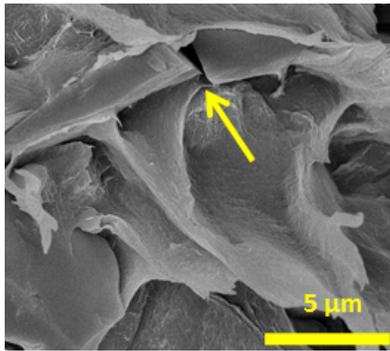


Figure 3. Cross-sectional FE-SEM image of Nylon 66/SiC 400 composites.

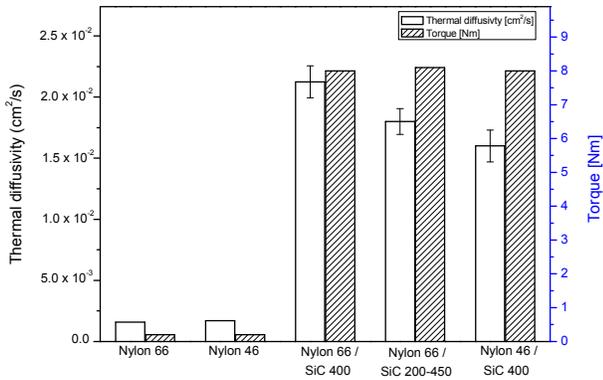


Figure 4. Thermal diffusivity and torque of Nylon 66, Nylon 46, Nylon 66/SiC and Nylon 46/SiC composites.

는 산란을 줄임으로써 높은 열전도도를 가지는 복합재료의 제조에 필수적이다[12]. 계면이나 시료의 내부에 존재하는 미세 기포는 고분자나 필러에 비해 열전도도가 매우 낮기 때문에 계면에 기포를 포함하는 경우 복합재료의 열전도도는 낮은 값을 가지게 된다. Figure 3은 Nylon 66/SiC 400 (60 vol%) 복합재료의 파단면을 관찰한 SEM 이미지이다. Figure 3에서 화살표로 표시한 것과 같이 SiC 필러와 Nylon 66 매트릭스 사이의 빈 공간을 관찰할 수 있는데 이는 포논의 산란을 발생시키며 이론적인 혼합법칙(rule of mixture)으

로부터 얻어지는 열확산도 값에 비하여 측정된 고분자 복합재료가 낮은 열확산도 값을 가지는 것을 시사한다. 본 연구에서는 일반적으로 부품을 성형에서 사용하는 사출공정에 의하여 복합재료 시편을 제조하지 않고 압축(compression)공정을 사용하였기 때문에 복합재료 내부에 일부 미세기포가 포함될 가능성이 높아 열확산도와 낮아질 수 있다. 본 연구자의 이전 연구에 의하면 압축공정의 경우 압력이 높아짐에 따라 필러와 매트릭스의 계면 결합이 좋아지고 밀도가 높아지는 것이 관찰되었고 압축압력이 15 MPa 이상일 경우에는 복합재료의 밀도변화는 관찰되지 않았다[11]. 한편 물질모양의 거친 매트릭스의 파단면은 질기고 강한 기계적 성질을 가지는 Nylon 고분자의 파단특성을 나타낸다.

### 3.3. 열확산도

순수한 Nylon 66 고분자와 입자크기가 다른 2가지의 SiC 필러를 60 vol% 포함하는 복합재료의 열확산도와 토크 값을 Figure 4에 나타내었다. 열확산도가  $1.58 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 인 Nylon 66에 비하여 200여 배 높은 SiC 필러가 포함됨에 따라 고분자 복합재료의 열확산도가 약 10배 증가하였다. SiC 필러가 충전됨에 따라 Nylon 66 매트릭스에 존재하는 SiC 필러 사이의 접촉이 증가하고 포논이 이동하기 쉬운 열전달 경로를 형성하는 것으로 보인다. 평균직경이 76  $\mu\text{m}$ 인 SiC 200-450 필러의 경우에는 고분자 복합재료의 열확산도가  $1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 인 반면 평균직경이 24  $\mu\text{m}$ 인 SiC 400 경우에는 열확산도가  $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 20% 증가하여 동일한 형상을 가지는 SiC 필러이지만 필러 크기가 달라짐에 따라 커다란 열확산도 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 차이는 압축가공 시 압축압력이 15 MPa까지는 압력에 따라 밀도가 증가하나 그 이상의 압력에서는 밀도의 변화가 없는 것을 고려하면, Nylon 66 매트릭스 내부에 동일한 폴리곤 형태의 SiC 필러의 평균 직경이 24  $\mu\text{m}$ 로 적은 SiC 필러를 포함할 경우에 포논 전달 경로가 용이한데 비하여 필러의 크기가 76  $\mu\text{m}$ 로 커짐에 따라 상대적으로 제한적인 열전달 경로가 형성되기 때문으로 추정된다. 즉, SiC 필러와 Nylon 66 매트릭스의 계면 차이보다는 필러의 크기에 의한 포논 전달 경로의 형성과 큰 관련성을 가지는 것으로 보인다. 필러를 포함하는 복합재료의 전기전도도는 임계함량 이상에서 갑자기 급격히 증가하는 반면에 포논의 영향을 받는 열확산도는 점차적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 Nylon 66 보다 aliphatic CH<sub>2</sub> 그룹의 수가 적은 Nylon 46의 매트릭스를 사용한 Nylon 46/SiC 400 (60 vol%) 복합재료는  $1.61 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 열확산도를 보였으며 이

는 Nylon 66보다 계면 특성이 좋지 않아 낮아진 것으로 추정된다.

본 연구와 같이 높은 필러함량에서는 계면결합으로 인한 포논 산란이 증가할 수 있으며, 압축공정의 경우에는 사출공정에 비하여 가해지는 압력이 적기 때문에 Figure 3과 같이 필러인 SiC와 Nylon 66 매트릭스 사이의 계면에 미세공극이 존재할 수 있으며 이로 인해 포논 산란 현상이 증가할 수 있을 것으로 추정된다. 이러한 계면의 포논 산란을 줄이기 위하여 커플링제를 이용하여 미세공극을 감소시키고 궁극적으로 열확산도를 향상시킬 수 있을 것으로 보인다.

Brabender<sup>®</sup> 배치타입 믹서를 사용하여 원료를 용융 혼련하면서 토크 값을 측정된 결과 필러를 충전하지 않은 Nylon 66 경우에는 0.20 Nm의 작은 토크 값을 가지지만 필러의 함량이 60 vol%로 증가함에 따라 토크 값이 급격히 증가하였다(Figure 4). 동일한 필러함량(60 vol%)에 대하여 필러의 평균 입자크기가 다른 경우에도 고분자 복합재료는 유사한 토크 값(8.0 Nm)을 보였다. 2가지 SiC 그레이드의 입자 크기가 3배 정도 차이가 나지만 토크 값에는 거의 영향을 주지 않았으며 필러의 분산도도 유사하였다.

#### 4. 결 론

고분자 복합재료의 계면을 관찰한 결과 높은 함량의 SiC 필러를 포함하기 때문에 Nylon 66 매트릭스와 SiC 필러사이 미세기공이 존재함을 확인할 수 있었다.

SiC 필러는 Nylon 66 매트릭스 내부에 균일하게 분산된 것을 관찰할 수 있었으며, Nylon/SiC 고분자복합재료의 열확산도는 필러의 크기 및 매트릭스 고분자의 가공성에 의해 영향을 받는 것을 확인하였다.

필러를 충전하지 않은 고분자에 비하여 60 vol%의 SiC 필러를 함유한 경우에 열확산도가 10배 이상 증가하였고, 필러의 크기가 24  $\mu\text{m}$ 인 경우에 필러와 필러사이의 접촉을 용이하게 하여 복합재료의 열확산도는  $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으나 필러의 크기가 76  $\mu\text{m}$ 인 경우의 열확산도는  $1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 가졌다. 이는 필러 크기가 24  $\mu\text{m}$ 인 경우에 매트릭스와 필러의 혼련이 용이하여 열전달 경로가 효과적으로 형성되어 포논 산란을 최소화시키는 것을 의미한다. Nylon 46/SiC 400 (60 vol%)의 열확산도는  $1.61 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으며 이는 매트릭스인 Nylon 46가 Nylon 66보다 상대적으로 좋지 않은 계면 특성을 가지기 때문으로 보인다.

필러의 크기가 고분자복합재료의 열확산도에 미치는 영향을 고려한 본 연구결과는 향후 수요가 증가할 것으로 예상되는 자동차나 전기전자 제품의 부품 하우징 등에 필요한 고품질 고분자 복합재료의 개발에 응용될 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의 인력양성사업(No. 2013H1B8A2032161)으로 수행된 연구결과입니다. 본 연구는 한국연구재단의 일반연구사업(2013R1A1A4A01006213)으로 지원되었습니다. 본 실험에 사용된 Nylon 재료를 제공해 주신 (주)KEP에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. S. Luyt, J. A. Molefi, and H. Krump, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1629 (2006).
2. L. J. Ji, M. M. Stevens, Y. F. Zhu, Q. M. Gong, and J. J. Liang, *Carbon.*, **47**, 2733 (2009).
3. I. Krupta, I. Novak, and I. Chodak, *Synthetic Metals*, **145**, 245 (2004).
4. S. R. Kim, M. Poosforush, J. H. Kim, and S. G. Lee, *EXPRESS Polymer Letters*, **6**, 476 (2012).
5. J. W. Gu, Q. Y. Zhong, J. P. Zhang, and W. W. Wang, *Plastics Technology Eng.*, **49**, 1385 (2010).
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. J. Gu, Q. Zhang, J. Dang, C. Yin, and S. Chen, *J. Applied Polymer Sci.*, **124**, 132 (2012).
8. W. Zhou., S. Qi, H. Li, and S. Shao, *Thermochimica Acta*, **452**, 36 (2007).
9. G. W. Lee, M. Park, J. K. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, *Composites : Part A*, **37**, 727 (2005).
10. L. E. Nielsen, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **13**(1), 17 (1974).
11. 임승원, 이지훈, 이용규, 이성구, 김성룡, *접착 및 계면*, **10**, 1, 30 (2009).
12. W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu, and Z. Guo, *J. Applied Polymer Sci.*, **112**, 1695 (2009).