



Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Magnesium Oxide Reinforced Polyamide-66 Composites

Seok-Ho Hwang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 18690, Korea

(Received August 17, 2015, Revised August 26, 2015, Accepted September 2, 2015)

Abstract: Magnesium oxide (MgO) reinforced polyamide-66 (PA66) composites were prepared through melt-compounding method in order to determine the possibility of using MgO particle as conductive filler in the polymer-based composite. The effects of MgO filler content on the thermal conductivity and mechanical properties for the PA66/MgO composites were investigated. The results showed that the addition of MgO filler to the PA66 matrix led to a large increase in thermal conductivity of the PA66/MgO composites. Tensile strengths of the PA66/MgO composites were slightly decreased as MgO filler loading increased. However, flexural strength and flexural modulus were improved with increasing filler loading. Notched Izod impact strengths were dramatically lowered by the addition of MgO filler.

Keywords: polyamide-66, magnesium oxide, composites, thermal conductivity, morphology, mechanical properties

Introduction

기존의 광원은 많은 에너지 소모가 수반되지만, 발광다이오드(light-emitting diodes; LEDs)는 높은 효율성, 신빙성, 소박한 구조, 낮은 전력사용 그리고 내구성으로 인해 조명기술에서 새로운 광원으로 각광받고 있다.¹⁻⁴ 또한, 개별 LED를 서로 밀접하게 배열시킨 LED 어레이는 고강도 광원을 구현할 수 있어 자동차 헤드라이트, 손전등, 자동차 미등, 탐조등, 가로등에 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 조명효율을 높이기 위해 수많은 개별 LED 칩을 조밀하게 배열해 놓은 LED 칩 어레이에서 더욱 많은 열이 발생되고 방출된 열원은 소자 본연의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 주변 소자의 오작동, 기관 열화 등의 원인이 되면서 LED 칩에서 직접적으로 방출된 열을 제어하기 위한 방열기술에 대한 필요성이 강조되고 있다. 최근 많은 연구그룹들이 열원으로부터 쉽게 열을 방출할 수 있는 열싱크(heat sink) 재료를 사용하여 LED 칩 어레이에서 발생하는 열을 제거하는 문제를 해결하려고 시도하고 있다.⁵ 이러한 재료들은 LED 칩 어레이의 방열 재료로 적용하기 위해 열팽창 및 전기 절연성이 낮아야 한다.⁶⁻⁹

이러한 문제를 해결하기 위해 일반적으로 알루미늄 등의 열전도 효율이 우수한 금속재료가 많이 사용되어 왔지만, 금속재료를 적용할 경우 제품의 총 중량 문제, 낮은 내식성뿐만 아니라 복잡한 성형성의 한계, 열원과의 불규칙한 접합성 등

많은 문제점들이 남아 있다. 이러한 문제들의 대안으로서 열전도성 고분자 복합재료를 적용함으로써 die, circuit board 그리고 enclosure 등 어떤 부분에 적용되더라도 LED 칩에서 방출되는 열을 효과적으로 관리할 수 있으며, 최종제품의 온도를 낮추고 조도의 향상 및 수명연장에 기여할 수 있다. 또한, 기존 금속재료대비 고분자 복합재료는 약 40~50%의 중량감소가 이루어질 수 있으며 또한, 열방출을 위한 복잡한 성형도가 능하여 궁극적으로 LED의 수명 및 효율을 증진시킬 수 있는 장점들이 있다.¹⁰⁻¹² 일반적으로 탄소, 세라믹(실리카, 알루미늄, 질화알루미늄 등)과 같은 첨가제는 범용 고분자들(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드 등)이 열전도성을 높이는 데 자주 사용되어 왔다.¹³⁻¹⁹

일반적으로 산화마그네슘은 상대적으로 다른 무기물에 비해 비싸지 않으며 독성이 거의 없다. 또한, 수산화알루미늄(36 W/mK)보다 높은 열전도도(42~60 W/mK)와 낮은 열팽창도($10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)를 가지는 절연무기물이며, 다른 무기물들에 비해 상대적으로 연성(soft)특성으로 인해 압출 또는 사출공정에서 배럴벽과의 마찰력이 낮게 되어 가공이 용이하다. 이러한 우수한 열적 특성에도 불구하고 열전도성 고분자 복합재에 사용된 사례가 드물며, 연구결과가 보고된 사례도 거의 없다. 폴리아마이드계 고분자는 금속에 비해 가볍고 인장강도가 높으며 성형성이 우수하고, 다른 엔지니어링 고분자에 비해 내마모성이 우수하여 자기 윤활성 및 마찰계수가 작은 점은 금속재료에서 볼 수 없는 우수한 특성을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 방열재인 금속재료를 대체하고 방열특성이 향상된 고분자 복합재 제조를 위해 폴리아마이드

[†]Corresponding author E-mail: bach@dankook.ac.kr

-66에 산화마그네슘을 보강재로 사용하여 용융 블렌딩한 열전도성 고분자 복합재를 제조한 후 폴리아마이드-66 복합재 내 보강재의 함량에 따른 열전도도 및 기계적 특성을 고찰하였다.

Experimental

1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 폴리아마이드-66는 Dupont사의 Zytel 101F를 구입하여 사용하였다. Magnesium oxide (MgO)는 Ube Materials Industries Ltd. 제품(MgO > 97%; Diameter > ca. 30 μm)을 구입하여 사용하였다.

2. 폴리아마이드-66/산화마그네슘 복합재 제조

복합재를 제조하기 전 폴리아마이드-66은 80°C에서 12시간 동안 열풍 건조하였고, 산화마그네슘은 80°C에서 4시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. 복합재 조성은 폴리아마이드:산화마그네슘의 중량비를 기준으로 10:0, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 그리고 4:6이 되도록 조절하였다. 용융 삽입법으로 제조하기 위해 이축압출기(L/D = 40/1)를 사용하였고, I-V 베럴 구간 온도는 각각 270, 275, 275, 270, 그리고 275°C로 고정하여 복합재를 제조하였다. 제조된 복합재는 소형 사출 성형기를 사용하여 dumbbell, bar형태로 시편 제작한 후 물성측정에 사용하였다.

3. 특성분석

제조된 복합재는 DSC (TA Instrument DSC2010)을 이용하여 질소분위기하에서 20°C/min 승온속도로 복합재의 열적 거동을 측정하였다. 열확산도 측정은 레이저 섬광법(laser flash method)을 이용한 레이저 섬광분석기(laser flash analyzer, LFA-447, NETZCH)로 측정하였다. 25°C에서 1 cm 길이를 가지는 정사각형 형태의 시료에 레이저를 한쪽 면에 투사하여 가열하고, 반대편에 전달되는 시간을 적외선 센서로 측정하여 열확산도(α)를 구하고 비열(C_p)과 밀도(ρ)를 이용하여 열전도도를 계산하였다. 복합재의 모폴로지를 관찰하기 위해 아이즈드 충격강도 측정 후 파단된 시편을 주사전자현미경(FE-SEM, FEI NNS-450)을 이용하여 복합재 시편의 파단면을 관찰하였다. 시편의 기계적 물성변화는 만능시험기(UTM, Lloyd LR10K)을 이용하여 측정하였다. 인장물성은 ASTM D638의 규격에 의하여 dumbbell형태의 시편을 50 mm/min의 시험속도로 측정하였다. 굴곡물성은 ASTM D790의 규격에 의하여 20 mm/min의 시험속도로 측정하였다. 아이즈드 충격강도는 ASTM D256의 규격에 의하여 측정하였다.

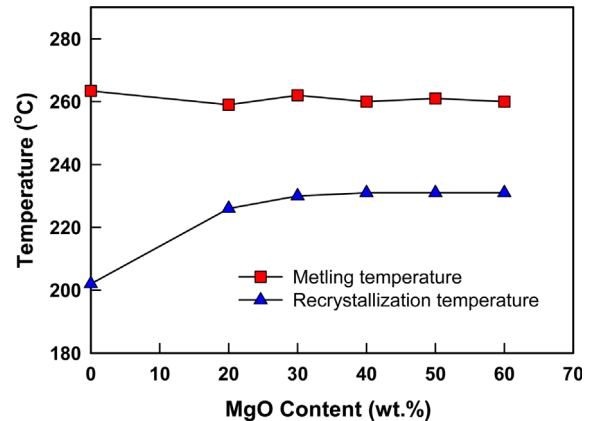


Figure 1. Melting and recrystallization temperatures of the PA66/MgO composites with different MgO content.

Results and Discussion

산화마그네슘의 함량에 따른 폴리아마이드-66 복합재의 용융거동과 강은 시 결정화 거동에 대한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 복합재의 용융온도는 산화마그네슘 함량에 관계없이 일정하게 유지되는 것은 산화마그네슘이 폴리아마이드-66의 결정구조 형성에 영향을 주지 않는 것으로 해석될 수 있다. 그러나 비등온 결정화 온도의 경우, 산화마그네슘의 함량이 증가함에 따라 온도가 약 30°C까지 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 매트릭스 고분자 성분이 일정한 상태에서는 산화마그네슘 표면이 결정의 핵으로 작용하여 결정생성을 용이하게 만든 것으로 판단된다. 산화마그네슘 함량이 10 wt.%일 때 결정화 온도가 약 20°C 증가한 후 산화마그네슘의 함량이 증가할수록 결정화 온도의 증가경향이 다소 완만하지만 지속됨을 확인하였다.

일반적으로 고분자와 같은 비금속재료에서의 열전도는 포논(phonon)의 진동에 의해 이루어지고 결정 속의 어떤 격자점을 중심으로 하여 발생하는 원자의 진동은 원자간의 상호작용에 의하여 서로 힘을 미쳐 진동하는 것이므로 한 원자에 머무르지 않고 파(wave)로서 재료내부를 이동하는 것으로 알려져 있다. 이때 재료 내에서 발생하는 포논-포논 산란, 경계면 산란, 고분자와 보강재 사이의 계면결합에 의한 산란등이 열전달을 저해하는 주요요인으로 알려져 있다. 이러한 포논의 산란은 재료의 열전도도를 저하시키므로 높은 열전도도 특성의 고분자 복합재를 제조하기 위해서는 포논 산란을 최소화 해야 한다.^{20,21} 고분자 내부에서 포논이 쉽게 이동되기 위해서는 열전달 경로가 중요하며 보강재의 부피비, 종횡비, 정렬 형태, 입자크기뿐만 아니라 고분자 기기재료 내의 분산력 등이 중요한 인자로 알려져 있다.²² 본 실험에서 수행한 열전도도 측정은 레이저 섬광법으로 측정하였으며 시편의 한 쪽면에 흡수된 열이 두께방향으로 투과되어 뒤편의 적외선 검출기로 측정되는 온도가 최대가 되는 시간의 half-time을 측

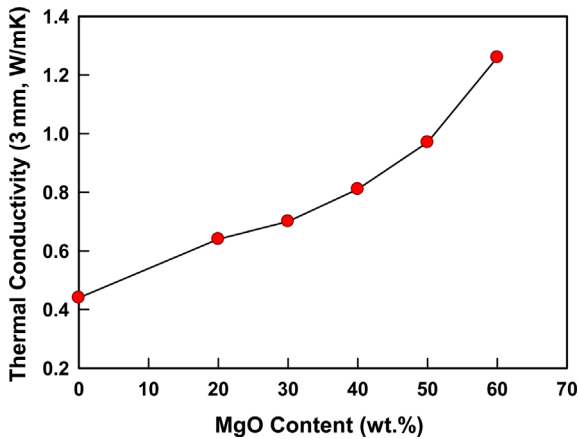


Figure 2. Thermal conductivities of the PA66/MgO composites with different MgO content.

정한 후 열확산도를 구하고 식 (1)에 대입하여 열전도도를 계산하였다.²³

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (1)$$

위의 식에서 κ 는 시편의 열전도도, α 는 열확산도, C_p 는 비열 ρ 는 밀도이며 열확산도 α 는 아래 식 (2)로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1.38L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2)$$

위 관계식에서 L 은 시편의 두께, t 는 시간이다.

산화마그네슘 함량이 증가함에 따른 폴리아마이드-66 복합재의 열전도도 측정값을 Figure 2에 나타내었다. 폴리아마이드-66은 예상대로 전형적인 고분자재료에 준하는 낮은 열전도도 값을 보여주고 있다. 하지만 산화마그네슘을 첨가함으로써 복합재의 열전도도 값이 증가하고 있는 것을 보여주고 있다. 산화마그네슘의 함량이 50 wt.%까지 복합재의 열전도도 값은 완만하게 증가하다가 60 wt.%에서 조금 더 증가된 열전도도 값을 보여주었다. 이런 결과는 산화마그네슘 함량이

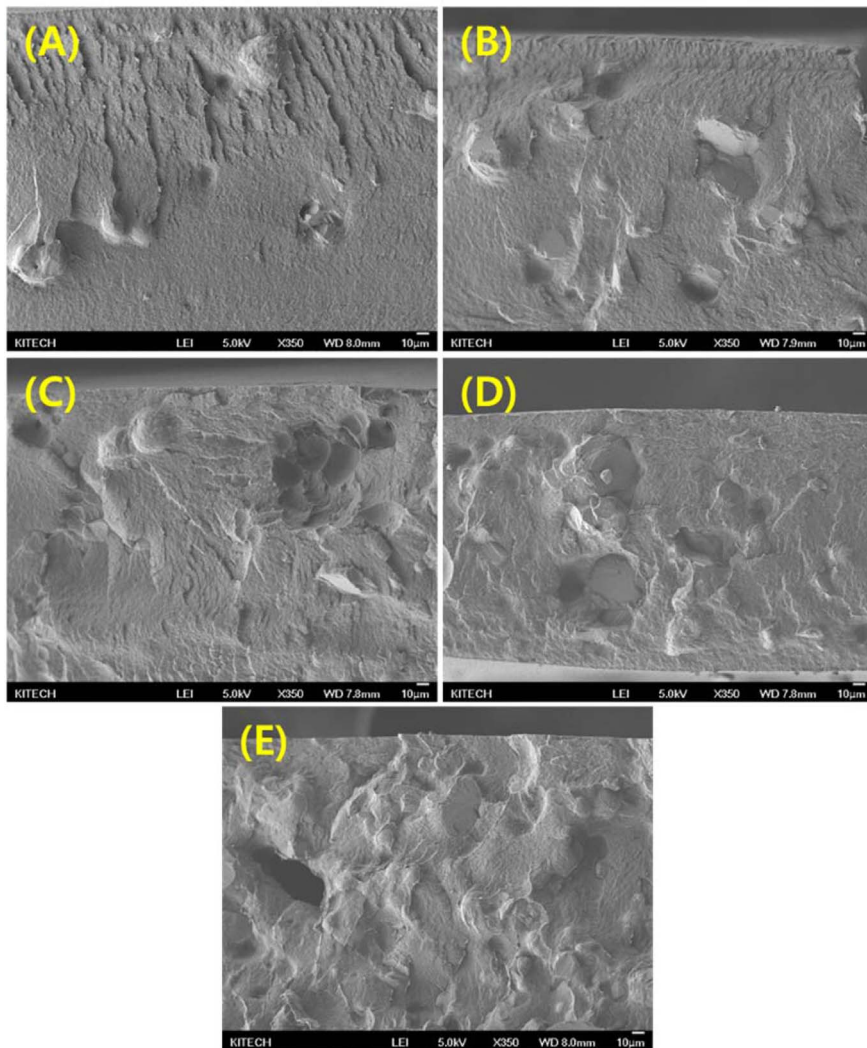


Figure 3. SEM images of the notched Izod impact fracture surface of the PA66/MgO composites with different MgO content: (A) 8:2 (PA66/MgO; wt/wt), (B) 7:3, (C) 6:4, (D) 5:5, (E) 4:6.

60 wt.% 이상일때 복합재내 열전달 경로가 최적화되기 시작한 것으로 판단된다.

충격강도 테스트에 의하여 판단된 시편의 파단면을 SEM으로 측정된 결과를 Figure 3에 나타내었다. 산화마그네슘을 포함한 폴리아마이드-66 복합재의 경우 단면의 형태가 규칙적인 균열성장 형태를 보여주고 있으며, 이것은 전형적인 취성 파괴 특성을 나타내고 있다.²⁴ Figure 3에서 보는 바와 같이 산화마그네슘의 함량과 관계없이 폴리아마이드-66 매트릭스에 고르게 분산되어 있고 이축 압출기 가공중 산화마그네슘의 구형형태가 거의 그대로 유지되는 것은 이축 압출기를 이용한 복합재 제조과정이 효과적임을 확인할 수 있다. 또한, 산화마그네슘 함량이 증가할수록 입자간 간격이 작아지는 것을 볼 수 있으며, 특히 60 wt.% 파단면에서 산화마그네슘 입자간 겹쳐진 부분이 관찰되는 것은 열전도 경로를 보다 긴밀하게 형성하여 앞에서 보여준 열전도도값에서 산화마그네슘 함량이 50 wt.%까지 복합재의 열전도도가 완만히 증가하다가 60 wt.%에서 급격히 증가하는 직접적인 영향으로 판단된다.

산화마그네슘 함량에 따른 폴리아마이드-66 복합재 기계적 물성들(인장강도, 굴곡강도, 그리고 굴곡탄성율)을 Figure 4에 나타내었다. 복합재의 인장강도인 경우 산화마그네슘 함량이 증가할수록 완만하게 감소하였다. 이러한 경향은 SEM 사진에서 보는 바와 같이 산화마그네슘 입자와 폴리아마이드-66 매트릭스간 계면접착력이 상대적으로 미비하기 때문에 외부 인장응력에 저항하는 폴리아마이드-66 매트릭스의 단면이 산화마그네슘 함량이 증가할수록 작아져 인장강도가 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 산화마그네슘 함량이 50 wt.%일 때 인장강도의 감소율이 약 5% 감소를 보이고 있다. 이는 복합재를 구성하는 두 소재가 모두 극성을 가지기 때문에 계면사이에서 약한 물리적 결합을 하고 있는 것으로 판단된다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 산화마그네슘 입자가 폴리아마이드-66 매트릭스에서 대부분 분리되어 있지만 입자가 깨져 매트릭스내에 박혀있는 입자들 보이는 것은 계면에서 어느 정도 물리적 결합에 의해 상호작용을 하고 있는 것으로 판단된다. 굴곡강도인 경우 산화마그네슘 함량이 40 wt.%까지 완만하게 증가하다가 그 이후부터는 일정한 굴곡강도 값을 보여주고 있다. 순수한 폴리아마이드-66의 경우보다 산화마그네슘이 보강재로 첨가될 때 굴곡강도는 증가하지만 보강재의 함량에 따른 변화는 크지 않음을 보여주고 있다. 이는 굴곡강도 측정시 시편에 가해지는 힘을 산화마그네슘 보강재가 어느 정도 분산시켜 순수 폴리아마이드-66보다 굴곡강도 값을 증가시키지만 일정 함량이상에서는 가해진 힘을 보다 효과적으로 분산시키지 못하기 때문에 일정한 굴곡강도 값을 보여주는 것으로 판단된다. 굴곡강도에 비해 굴곡탄성율은 산화마그네슘 함량에 따라 급격히 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 유기물인 폴리아마이드-66의 굴곡탄성율보다 무기물인 산화마그네슘의 굴곡탄성율이 월등히 높기 때문에 두 물질간 복합재

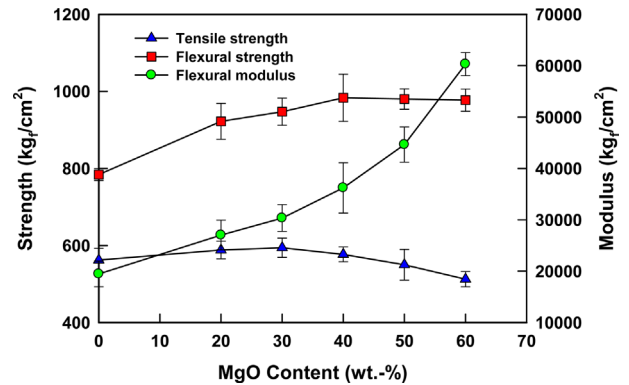


Figure 4. Mechanical properties (tensile strength, flexural strength, and flexural modulus) of the PA66/MgO composites with different MgO content.

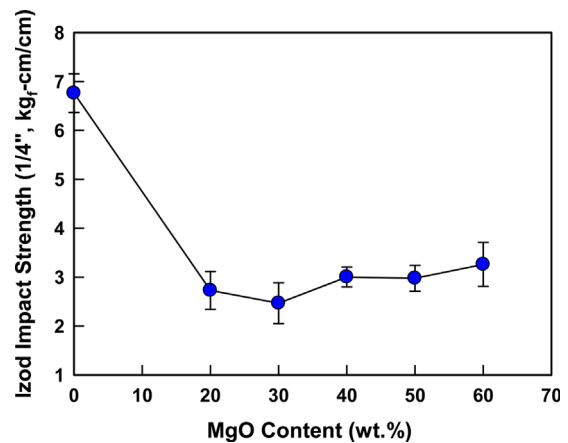


Figure 5. Notched Izod impact strength of the PA66/MgO composites with different MgO content.

에서는 산화마그네슘의 함량에 따라 비례적으로 증가할 것을 쉽게 예측할 수 있으며 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 5에 산화마그네슘 함량에 따른 폴리아마이드-66 복합재의 아이조드 충격강도 값을 나타내었다. 순수 폴리아마이드-66의 충격강도 값에서 산화마그네슘을 포함하는 복합재는 급격히 감소하여 10 wt.%부터 일정한 충격강도 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 두 계면사이 화학적 결합과 같은 상호작용이 없어 두 계면에서 작은 공간이 형성되기 때문에 이러한 작은 공간은 충격이 시편에 가해졌을 때 많은 균열(micro-crack)유발되어 쉽게 균열이 성장하게 되어 충격강도 값이 감소한 것으로 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 폴리아마이드-66에 방열특성과 기계적 물성을 향상 시킬 목적으로 산화마그네슘의 함량변화에 따른 복합재의 열전도도 및 기계적 물성을 연구하였다. 산화마그네슘의 함량이 증가할수록 열전도도 값은 증가하여 산화마그네

습 함량이 60 wt.%에서 1.26 W/mK의 열전도도 값을 얻었다. 비록 복합재의 인장강도는 산화마그네슘 함량에 증가함에 따라 감소하지만 감소폭은 미미하였고, 굴곡강도 및 굴곡탄성율을 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과로부터 산화마그네슘은 폴리아미드-66 매트릭스내에 보강재 역할뿐만 아니라 열전도 소재로서 유용할 수 있음을 보여주고 있으며 향후 열전도도 고분자 복합재 제조에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

References

1. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", *Nat. Mater.*, **3**, 601 (2004).
2. B. Liu and H. C. Zeng, "Salt-Assisted Deposition of SnO₂ on α -MoO₃ Nanorods and Fabrication of Polycrystalline SnO₂ Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5867 (2004).
3. R. S. Yang, and Z. L. Wang, "Springs, Rings, and Spirals of Rutile-Structured Tin Oxide Nanobelts", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1466 (2006).
4. D. W. Kim, I. S. Hwang, and S. J. Kwon, "Highly Conductive Coaxial SnO₂-In₂O₃ Heterostructured Nanowires for Li Ion Battery Electrodes", *Nano Lett.*, **7**, 3041 (2007).
5. K. McCullough, J. Miller, and E. M. Sagal, U.S. Patent 6976769 (2005).
6. W.-Y. Zhou, S.-H. Qi, H.-Z. Zhao, and N.-L. Liu, "Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle", *Polym. Compos.*, **28**, 23 (2007).
7. P. Giuseppe, K. Ikuko, and M. Sadao, "Thermal conductivity of AlN/polystyrene interpenetrating networks", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1197 (2000).
8. H. Ishida and S. Rimdusit, "Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine", *Thermochim. Acta*, **320**, 177 (1998).
9. C. K. Leong and D. D. L. Chung, "Carbon black dispersions as thermal pastes that surpass solder in providing high thermal contact conductance", *Carbon*, **41**, 2459 (2003).
10. K. Sanada, Y. Tada, and Y. Shindo, "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers", *Compos. Part A*, **40**, 724 (2009).
11. G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, and S. Thomas, "Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres", *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 2967 (2000).
12. Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, "Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites", *Compos. Part A*, **32**, 1749 (2001).
13. L. C. Sim and S. L. Ramanan, "Thermal Characterization of Al₂O₃ and ZnO Reinforced Silicone Rubber as Thermal Pads for Heat Dissipation Purposes", *Thermochim. Acta*, **430**, 155 (2005).
14. R. Ruth and K. Y. Donaldson, "Thermal Conductivity of Boron Carbide-Boron Nitride Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2887 (1992).
15. R. J. Samuels and N. E. Mathis, "Orientation Specific Thermal Properties of Polyimide Film", *J. Electron. Packag.*, **123**, 273 (2001).
16. A. Devpura and P. E. Phelan, "Percolation Theory Applied to the Analysis of Thermal Interface Materials in Flip-Chip Technology", In: Proceedings of the Inter Society Conference on Thermal Phenomena, Las Vegas, NV, USA, May 23-26, pp. 21-28 (2000).
17. S. H. Xie, B. K. Zhu, and J. B. Li, "Preparation and Properties of Polyimide/Aluminum Nitride Composites", *Polym. Test.*, **23**, 797 (2004).
18. Y. Agari and A. Ueda, "Thermal Conductivities of Composites in Several Types of Dispersion System", *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2732 (1997).
19. A. Slocombe and L. Li, "Laser Ablation Machining of Metal/Polymer Composite Materials", *Appl. Surf. Sci.*, **154-155**, 617 (2000).
20. Z. Q. Tao, S. Y. Yang, J. S. Chen, and L. Fan, "Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins", *Eur. Polym. J.*, **43**, 1470 (2007).
21. P. Dashora and G. Gupta, "On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers", *Polymer*, **37**, 231 (1996).
22. W. H. Kim, J. W. Bae, I. D. Choi, and Y. S. Kim, "Thermally conductive EMC (epoxy molding compound) for microelectronic encapsulation", *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 756 (1999).
23. W. N. Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, "Thermal Diffusivity of Polymers by the Laser Flash Technique", *Polym. Test.*, **24**, 628 (2005).
24. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, "Miscibility, Morphology and Fracture-Toughness of Epoxy-Resin Poly(Styrene-co-Acrylonitrile) Blends", *Polymer*, **37**, 4667 (1996).