

필러 네트워크 형성 및 배향이 복합소재 열전도도와 산소투과도에 미치는 영향 고찰

신하은*** · 김채빈***†

Impact of Filler Aspect Ratio on Oxygen Transmission and Thermal Conductivity using Hexagonal Boron Nitride-Polymer Composites

Haeun Shin***, Chae Bin Kim***†

ABSTRACT: In order to develop an integrated heat dissipating material and gas barrier film for electronics, new polymer was designed and synthesized for preparing composites containing hexagonal boron nitride (*h*BN) filler. Depending on the size and content of the *h*BN filler, both thermal conductivity and oxygen transmission rate can be adjusted. The composite achieved a high thermal conductivity of $28.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at most and the oxygen transmission rate was decreased by 62% compared to that of the filler free matrix. Effective filler aspect ratios could be estimated by comparing thermal conductivity and oxygen transmission rate with values predicted by theoretical models. Discrepancy on the aspect ratios extracted from thermal conductivity and oxygen transmission rate comparisons was also discussed.

초 록: 일체형 방열 및 기체 차단 재료 개발을 위하여 신규 고분자를 합성하고 판상형 육방정 질화 붕소(*h*BN) 필러를 포함하는 복합소재를 제조하였다. 복합소재는 필러의 크기 및 함량에 따라 열전도도 및 산소투과도 조절이 가능하였다. 복합소재는 최대 $28.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 의 높은 열전도도를 지녔으며 필러 미포함 샘플 대비 산소투과도는 62% 감소하였다. 열전도도 및 기체투과도 실험 측정값과 모델 예측값 비교를 통해 복합소재 내 필러의 종횡비를 계산하였다. 이러한 결과를 토대로 높은 열전도도 및 낮은 기체투과도는 필러 간 효과적인 네트워크 형성 때문이며 이는 복합소재 제조 시 전단 응력 극대화가 가능한 신규 수지의 특성으로부터 유래된 것으로 사료된다. 또한, 열전도도로부터 계산된 필러 종횡비와 산소 투과도로부터 계산된 필러 종횡비 값이 서로 차이를 확인하였고 이에 관련하여 복합소재에서 열 전달 및 기체 투과 메커니즘에 대하여 고찰하였다. 본 연구에서 개발된 높은 열전도도 및 낮은 산소투과도를 갖는 고분자 복합소재는 전자 제품의 일체형 방열 및 산화 방지 재료로 사용 될 수 있다.

Key Words: 열전도도(Thermal conductivity), 고분자 수지(Polymer matrix), 육방정 질화붕소(Hexagonal boron nitride), 복합재료(Composite material)

1. 서 론

기능성 필러를 포함하는 고분자 복합소재는 기능성과 함

께 우수한 가공성과 경량성을 지닌 첨단 소재로 다양한 산업에서 적용되고 있다[1-4]. 특히, 최근 전자기기의 소형화 및 고집적화로 인해 기기로부터 발생하는 열을 효율적으

Received 21 January 2021, received in revised form 9 February 2021, accepted 26 February 2021

*Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 61005, Korea

***†Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea, Corresponding author (E-mail: cbkim@pusan.ac.kr)

로 방출하고 관리하는 경량 고분자 방열 재료 개발이 각광 받고 있다. 상기 방열 소재가 기기 내 금속 회로의 산화를 방지하기 위해 낮은 산소투과도를 추가로 지닐 경우 일체형 방열 재료 및 산소 차단 포장 재료로써 적용될 수 있다 [5]. 이러한 일체형 방열 및 포장 고분자 재료의 사용은 전자기기의 최근 개발 동향에 맞추어 기기의 소형화, 유연화 및 경량화를 모두 촉진시킬 수 있다.

전자기기의 효과적인 방열 및 산소 차단 포장 재료로 활용되기 위해서 고분자 복합소재는 높은 열전도도와 낮은 산소투과도를 가져야 한다. 이러한 복합소재의 기능성은 복합소재 내의 필러 배향과 네트워크 형성에 의해 크게 제어된다[1-3,6-10]. 복합소재 제조 시 필러 간 네트워크를 보다 쉽게 형성하기 위해 구형 필러 대비 접촉 면적이 상대적으로 넓은 섬유형 또는 판상형 필러를 사용함으로써 복합소재의 기능을 향상시킬 수 있다[11,12]. 그동안 고분자 복합소재의 기능성을 더욱 향상시키기 위해 필러들을 정렬하는 방법으로 전기장, 자기장과 같은 다양한 외부 자극이 적용되었다[13-17]. 그러나 이러한 공정은 높은 에너지를 소비하여 공정 비용이 높으며 필러가 외부 자극에 반응할 수 있도록 표면 개질이 필수적이므로 대량생산이 필수적인 산업환경에는 적합하지 않다[18,19].

높은 정렬도와 네트워크를 지닌 필러를 포함하는 복합소재를 대량 생산하기 위한 이상적인 공정은 기존 제조 공정과 호환 가능해야 한다. 실제로, 기존의 복합소재 가공 시 생성되는 전단력을 활용하여 이방성 필러를 정렬시킬 수 있다는 몇 가지 증거들이 존재한다[20-23]. 따라서, 복합소재 제조 공정 중 고분자 수지의 특성을 적절하게 조절하는 것이 최종 복합소재의 특성 극대화를 위한 가장 현실적인 해결책이다. 고분자 복합소재에서 사용되는 열가소성 수지는 고온에서 가공할 때 점도가 크게 낮아지므로[24] 필러들이 네트워크를 잃게 되고, 이로 인해 전단력만으로 복합소재 내 필러의 네트워크가 유지되면서 고도로 정렬되기는 어렵다. 한편, 열경화성 수지는 경화 반응을 통하여 단단해지지만 가공성이 부족하므로 복합소재 제조 과정에서 필러를 전단 정렬하는 데 적용이 제한적이다.

상기 이유로 최근 가소성을 지닌 고분자이지만 고온에서 가공하는 동안 강성이 유지되거나 증가되는 신규 고분자를 개발하였다[5]. 이러한 매트릭스의 고유한 특성으로 인해 필러가 크게 박리되지 않고 필러와 매트릭스 사이의 전단 응력 전달이 극대화됨으로써 모델 필러로 사용된 육박정 질화 붕소(hexagonal boron nitride, *hBN*)가 수지 내에서 필러 간 네트워크 형성과 함께 고도로 정렬된 복합소재를 제조할 수 있음을 확인하였다[5]. 높은 필러 정렬도는 높은 이방성 열전도도 및 주사전자현미경 분석을 통해 입증되었다[5]. 또한, 복합소재는 뛰어난 등방성 열전도도(28 W/mK)를 나타내었으며, 이 값은 동등한 수준의 함량으로 *hBN*

을 사용한 다른 복합소재로 보고된 값보다 높았다[4,6,7,25-27]. 게다가, 정렬된 *hBN*을 포함한 복합소재는 비교적 낮은 함량에서 높은 산소 차단 효과를 나타내었다. 본 연구에서는 실험 결과 값과 모델 예측 값의 비교를 통해 필러 네트워크 형성 및 배향이 복합소재 열전도도와 산소투과도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약

hBN (직경 약 30, 10, 5 μm)은 Denka Co. (Japan)에서 구매하였다. 본 연구에 사용된 기타 모든 시약은 Fisher Scientific 또는 Sigma-Aldrich Korea에서 구입하였다.

2.2 HDCNS 합성과 *hBN*-PHT 복합소재의 제조

이 연구에 사용된 고분자 매트릭스는 이전 연구와 같은 방법으로 흡후드 내에서 합성되었다[5]. 간략하게 formaldehyde (2.5 당량, 1.48 g, 0.05 mol), 4,4'-oxydianiline (ODA, 4 g, 0.02 mol), 물 (12.6 당량, 4.52 g, 4.52 mL), N-methylpyrrolidone (NMP, 60 mL)을 교반 자석과 함께 반응기에 넣고, 30분 동안 아르곤 치환하였다. 반응 혼합물을 50°C에서 30분 동안 가열하였다. 용액을 실온으로 냉각 후 중합제가 들어있는 반응기를 아세톤으로 채운 다음 여과하여 60°C의 진공 오븐에서 밤새 건조하고 고체 상태의 hemiaminal dynamic covalent network (HDCNS)를 얻었다. 합성된 HDCNS과 *hBN*의 혼합물을 직경이 2 cm인 원형 몰드를 사용하여 120°C, 5 MPa에서 90분 동안 압축하고, 온도를 160°C로 높여 최소 60분 동안 추가로 가열 및 압축하였다. 복합소재 샘플의 표면을 연마하여 약 2 mm 최종 두께로 제조하였다.

2.3 복합소재의 분석

고분자를 합성한 후 구조를 분석하기 위해 감쇠 전반사(ATR) 방식의 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Nicolet iN10, Thermo Fisher, USA)를 이용해 1000 cm^{-1} 부터 4000 cm^{-1} 까지의 파장 범위, 해상도 4 cm^{-1} , 스캔수 128회의 조건으로 측정하였다. 고분자 샘플의 stress relaxation test는 동적 기계 분석기(DMA, Q800, TA Instruments, USA)를 이용해 30분동안 변형률을 0.5%으로 유지한 후 130, 145, 160 및 175°C로 60분 동안 수행되었다. *hBN*-PHT 복합소재의 열전도도는 transient plane source 방법으로 열전도도 분석기(TPS-2500s, Hot disk AB, Sweden)를 이용하여 측정하였다. 산소투과도(OTR)는 산소투과도 시험기(Ox-tran 2/21, MOCON, USA)를 이용해 ASTM D3985 규격에 따라 0 RH% 및 23°C에서 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PHT 합성 및 분석

본 연구에서 사용된 poly(hexahydrotriazine) (PHT)의 합성 과정을 Fig. 1에 제시하였다. Diamine과 formaldehyde의 중축합 반응을 통해 HDCNs (hemiaminal dynamic covalent networks)이 형성되며 추가 가열되면 코어 고리에서 NMP와 물이 제거되어 hexahydrotriazine 구조의 반복으로 구성된 PHT가 형성된다[28].

HDCNs으로부터 PHT로의 변형을 특성화하기 위해 ATR-FTIR을 통해 각 구조의 특징 피크를 알 수 있는 스펙트럼을 얻었다(Fig. 2 참조). 먼저 합성 후 열압기를 사용하여 120°C, 5 MPa에서 압축하여 제조된 HDCNs 필름은 3400~3500 cm⁻¹에서 넓은 피크를 나타내므로 분자 구조 내의 물의 존재를 알 수 있다. 이는 Fig. 1의 HDCNs 분자 구조에 물 분자가 포함되어 있는 사실과 일치한다. 샘플을 추가로 160°C에서 60분 동안 가열 후 측정한 스펙트럼에는 물의 특징 피크가 존재하지 않아 PHT 형성이 완료되었음을 알 수 있다. 또한, 이전 연구에서 시차 주사 열량계(DSC) 및 동적 열 분석(DMA)을 통해 HDCNs에서 PHT로 구조가 변하면서 유리 전이 온도의 증가를 확인하였으며, 열 중량 분석(TGA)으로부터 얻은 중량 손실을 통해 PHT 형성 전 HDCNs에 포함된 수분 및 용매의 존재를 확인하였다[5].

Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이, stress relaxation 실험 결과 HDCNs은 추가 가열하였을 때 시간이 길어질수록 일정한

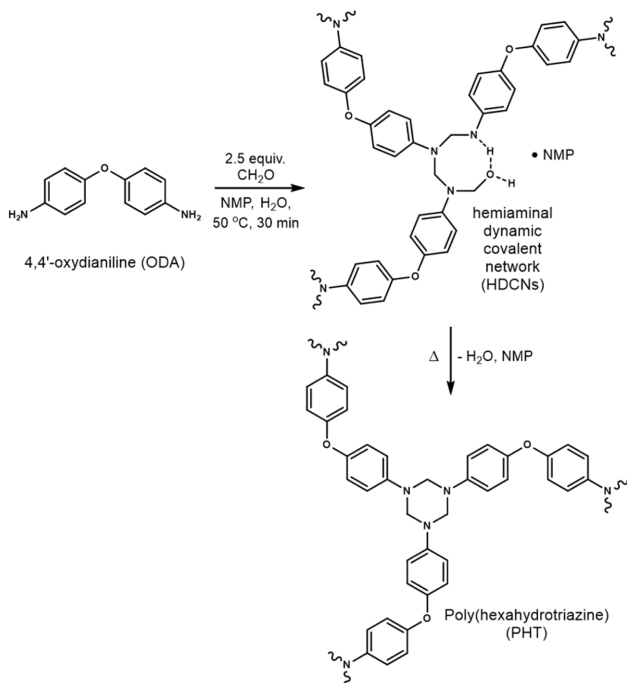


Fig. 1. A schematic showing the route of polycondensation between ODA and formaldehyde. Through further heating, PHT was formed

변형률을 유지하기 위한 응력이 처음보다 증가하였다. 상기 거동은 열경화성 수지의 고유 특성으로 알려져있다. 열경화성 수지의 경우 열에 의해 경화되면 추후 열가공이 불가능하다. 그러나 HDCNs 및 PHT는 각각의 유리 전이 온도 이상에서 열에 의해 경화된 후 단단해질 뿐만 아니라 처음 가공 후 추가 열처리된 PHT를 반복해서 가열할 때도 가소성을 갖는다(Fig. 3(b-d) 참조). 이러한 가소성은 PHT 수

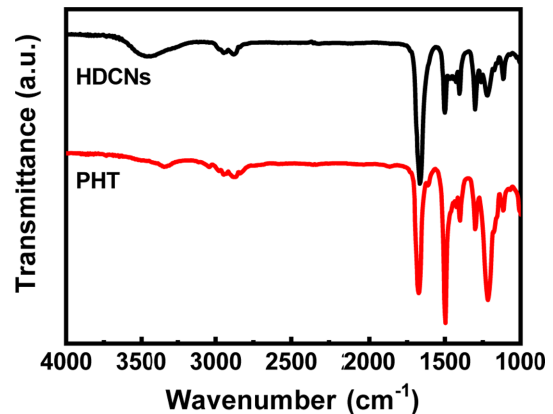


Fig. 2. FT-IR spectra of the HDCNs and the PHT. Reproduced from ref. 5 with permission from Elsevier

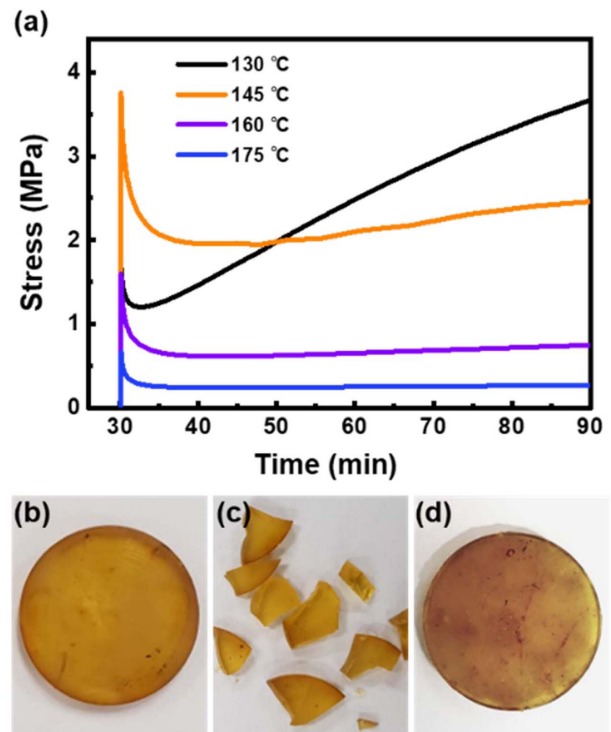


Fig. 3. (a) Stress relaxation curves of the HDCNs at different temperatures. Photographs of (b) PHT sample prepared through the method of preparing the hBN-PHT composite, (c) PHT sample crushed into pieces, and (d) reprocessed PHT sample by hot pressing at 180°C, 5 MPa for 2 h. Reproduced from ref. 5 with permission from Elsevier

지에서 나타날 수 있는 동적 공유 결합 거동에 의한 것으로 추정할 수 있다[4,5,29,30].

3.2 hBN-PHT 복합소재의 열전도도 및 산소투과도

복합소재 내에서 hBN 필러의 정렬도 및 필러의 크기(평균 직경 30 μm , 10 μm 및 5 μm)에 따른 효과를 관찰하기 위해 복합소재의 등방성 열전도도를 측정하였다. Fig. 4(a)에서 다른 크기와 함량의 필러를 포함하는 복합소재의 열전도도를 실험값 및 Lewis-Nielson 모델[31]을 기반으로 한 예측 값으로 나타내었으며, 식 (1)을 이용해 계산된 종횡비 (P)를 함께 표시하였다. hBN 필러의 크기와 상관 없이, 최대 60 vol% 까지 필러의 함량이 증가함에 따라 복합소재의 열전도도가 증가하였다. 30 μm hBN 함량이 55와 68 vol%인 hBN-PHT 복합소재는 각각 25.0 그리고 28.0 W/mK의 뛰어난 열전도도를 보였다. 이것은 다른 문헌에서 보고된 동등한 수준의 hBN 함량을 갖는 고분자 복합소재의 열전도도 값보다 높은 것으로 나타났다[6,25,26].

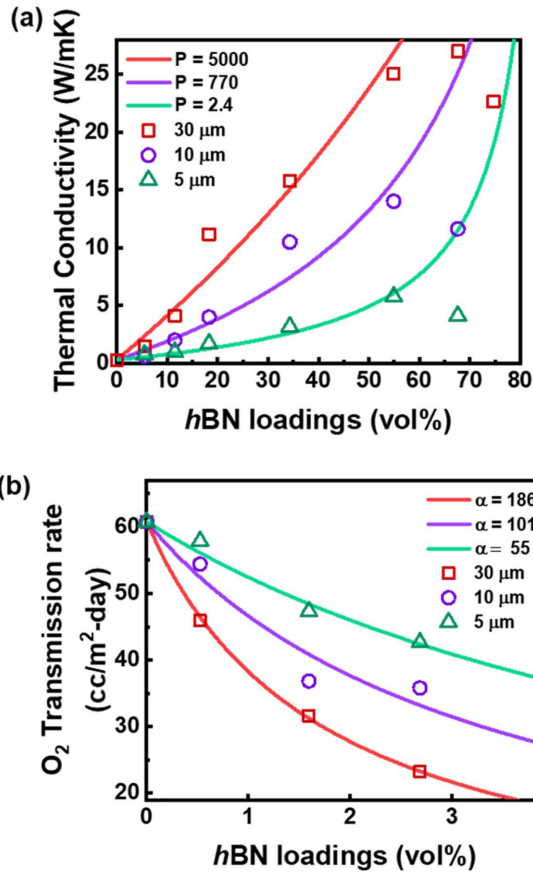


Fig. 4. (a) Isotropic thermal conductivity of the hBN-PHT composites containing hBN with different sizes. Lines representing model predictions calculated by Lewis-Nielson equation. (b) Oxygen transmission rate at steady state of the PHT-hBN composites with different sizes of hBN. Reproduced from ref. 5 with permission from Elsevier

Lewis-Nielson 모델을 통한 예측 열전도도 값과 실험값을 비교함으로써, 복합소재 내에 필러 정렬 및 종횡비를 추정할 수 있었다. Lewis-Nielson 모델은 다음과 같이 설명된다 (식 (1)).

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

여기서 K_c , K_p 는 각각 복합소재 및 고분자의 열전도도이며, ϕ 는 필러 부피 분율을 나타낸다. 기하 계수 A 는 필러 방향 및 종횡비 P 로 나타내는 함수이며, 다음 식 (2), (3)을 사용하여 표현할 수 있다.

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

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

D 와 λ 는 각각 식 (4), (5)에 의해 나타낸다.

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

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

여기서, K_f 및 ϕ_m 은 필러의 열전도도와 매트릭스가 공극 없이 존재할 수 있는 최대 필러 부피 분율을 각각 의미한다. 복합소재의 밀도 분석을 통해 공극을 갖지 않는 필러 함량 최대값(ϕ_m)은 0.6으로 선택되었다[27]. K_p 는 0.29 W/mK로 직접 측정되었고, 업체로부터 제공된 hBN의 등방성 열전도도(60 W/mK)를 K_f 로 사용하였다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 필러 함량이 증가하거나 사용한 필러의 크기가 커질수록 복합소재는 더욱 높은 열전도도를 갖는 것을 확인하였다. 이는 복합소재 내에서 열 전달이 주로 필러를 통하여 이뤄지며 필러의 네트워크 형성의 중요성을 의미한다. 필러의 양이 늘어나거나 크기가 커질수록 필러 간 네트워크 형성은 유리하다.

고도로 정렬된 hBN을 포함하여 높은 열전도도를 갖는 복합소재는 경량 방열 재료뿐만 아니라[5,32-38] 전자 제품의 금속 회로의 산화 방지를 위한 포장 재료로 적용될 수 있다. 이러한 이유로 산소 차단 특성을 평가하기 위해 다양한 크기의 hBN이 포함된 복합소재의 산소투과도를 측정하였다. Fig. 4(b)와 같이, hBN의 함량이 증가하거나 사용된 필러의 크기가 클수록 산소투과도가 낮게 나타났다. 이는 필러가 산소의 이동경로를 방해함을 의미한다. 상기 열전도도 증가와 마찬가지로 산소투과도 감소에서도 필러의 네트워크 형성이 중요함을 알 수 있다. 30 μm 크기의 hBN 사용 시 2.7 vol%의 적은 함량으로도 필러 미포함 샘플 대비

산소투과도가 62% 감소하였다. 측정된 산소투과도는 modified Nielson 모델을 기반으로 예측된 값과 비교되었으며, 샘플 내 *hBN* 필러의 종횡비를 계산하여 Fig. 4(b)에 함께 제시하였다. 산소투과도를 예측하기 위한 모델로부터 필러 종횡비 α 는 다음 식 (6)을 통해 표현된다[38].

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 - \Phi_d}{1 + \frac{\alpha}{3} \left(S + \frac{1}{2} \right) \Phi_d} \quad (6)$$

Φ_d , S , P_c , P_m 은 각각 필러 부피 분율, 필러 정렬도, 복합재료 기체투과도, 수지 기체투과도를 의미한다. 상기 언급된 열전도도 및 산소투과도의 모델 예측과 실험 결과 비교를 통하여 얻어진 필러 종횡비 계산 결과를 통해 필러 네트워크가 높은 종횡비를 가질수록 높은 열전도도와 낮은 산소투과도를 나타냄을 알 수 있다.

3.3 *hBN*-PHT 복합소재 내의 *hBN* 필러 네트워크

앞선 실험 결과를 통하여 *hBN*-PHT 복합소재 내에서 필러 네트워크 형성 및 정렬도는 복합소재의 열 전달 및 기체투과도에 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. 하지만 Fig. 4(a-b)에 나타난 것과 같이, 복합소재의 열전도도와 기체투과도 실험값과 이론 예측값 비교를 했을 때 계산된 필러 종횡비는 서로 상당히 다른 값을 갖는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 30 μm *hBN*으로 제조된 복합소재에서 열전도도로부터 계산된 평균 종횡비는 5000으로 매우 높게 나타났지만, 산

소투과도로부터 추정된 종횡비는 비교적 낮은 186으로 나타났다. 또한, 5 μm 에서 30 μm 로 필러의 크기가 커짐에 따른 평균 종횡비의 증가 폭은 기체투과도 감소에서 보다 열전도도 증가에서 훨씬 크게 변화를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 결과 차이는 복합소재 내에서 열전도도와 기체투과도가 필러 정렬도 및 네트워크 형성에 대한 의존도가 서로 다름을 의미한다.

Fig. 5에서 비슷한 평균 종횡비의 필러 네트워크를 포함한 복합소재의 필러들이 연결된 모습과 열 전달 및 산소 투과 경로를 모식도로 나타내었다. Fig. 5(a)는 필러 간 네트워크가 비교적 적은 면적으로 형성된 경우를 보여준다. 반면에 Fig. 5 (b)는 보다 밀도 높은 필러들이 더욱 넓은 면적으로 네트워크를 형성함을 보여준다. 먼저, 복합소재 내에서 열 전달은 수지보다 열전도성 필러를 통해 더욱 효율적으로 전달되기 때문에 필러들이 서로 연결되었을 때 포논의 산란이 감소하여 열 전달에 용이하다. 이때 열은 필러가 이웃한 다른 필러와 연결된 면적이 작더라도 충분히 전달될 수 있다. 따라서, Fig. 5(a)와 (b)의 경우 필러 간 네트워크 형성 면적은 다르지만 열전도도는 비교적 유사한 값을 나타낼 것으로 기대된다.

반면에, 산소 혹은 기체가 복합소재를 투과할 때는 수지를 통해 투과되며, 필러들은 이를 방해한다. Fig. 5(a)와 (b)를 비교해 보면 유사한 필러 종횡비에서 복합소재 내 필러 네트워크 형성 면적이 작은 경우 기체는 필러 사이 틈으로 투과될 수 있으며, 따라서 기체투과도는 여전히 높을 가능성이 있다. 이는 열전도도 상승 대비 기체투과도 감소에서 필러 네트워크 형성 면적에 대한 의존도가 더욱 높을 것을 의미한다. 따라서, 필러의 네트워크 형성을 통한 종횡비는 기체투과도 감소 보다 열전도도 상승에서 더욱 크게 영향을 받을 수 있다. 이러한 고찰은 Fig. 4에서 나타난 동일 복합소재에서 열전도도로부터 계산된 필러 종횡비가 기체투과도 감소에서 계산된 필러 종횡비보다 높은 값을 가진 사실과 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서 복합소재용 신규 고분자 수지를 개발하고 *hBN*을 필러로 사용하여 기능성 복합소재를 제조하였다. 필러와 수지 혼합물을 열압기를 이용하여 복합소재를 제작하였고, 신규 고분자 수지의 물성과 더불어 복합소재 제조 시 발생하는 전단응력을 이용하여 고도로 정렬된 필러를 함유하는 복합소재를 얻을 수 있었다. 상기 복합소재는 높은 열전도도와 낮은 산소투과도를 나타냈으며 향후 일체형 경량 방열 패키징 재료로 사용 가능할 것으로 전망된다. 또한, 복합소재의 열전도도와 기체투과도 실험 측정값과 모델 예측값의 비교를 통하여 필러 종횡비와 각각의 물성과의 상관관계를 고찰하였다.

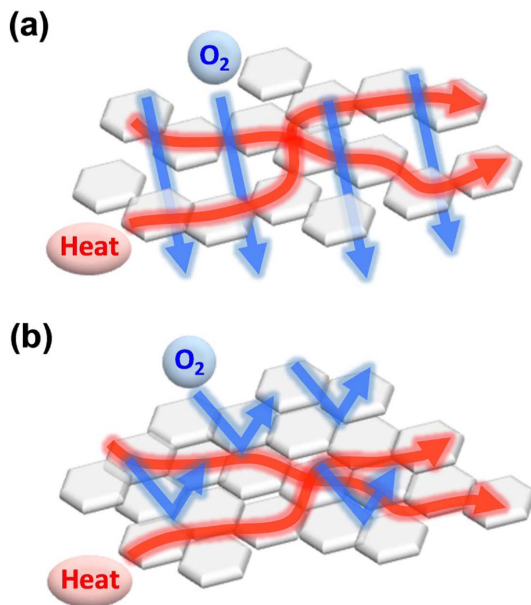


Fig. 5. Schematic showing the heat pathway (red arrow) and oxygen (blue arrow) transmission path in the *hBN*-PHT composites. Both schemes in (a) and (b) show the composites with similar effective filler aspect ratio, while the filler contact area is smaller in case of (a) than in (b)

후 기

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Lu, H., Yao, Y., Huang, W.M., Leng, J., and Hui, D., "Significantly Improving Infrared Light-induced Shape Recovery Behavior of Shape Memory Polymeric Nanocomposite via a Synergistic Effect of Carbon Nanotube and Boron Nitride," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 62, 2014, pp. 256-261.
- Jiang, Q., Wang, X., Zhu, Y., Hui, D., and Qiu, Y., "Mechanical, Electrical and Thermal Properties of Aligned Carbon Nanotube/Polyimide Composites," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 56, 2014, pp. 408-412.
- Kim, C.B., Jeong, K.B., Yang, B.J., Song, J.-W., Ku, B.-C., Lee, S., Lee, S.-K., and Park, C., "Facile Supramolecular Processing of Carbon Nanotubes and Polymers for Electro-mechanical Sensors," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, No. 51, 2017, pp. 16180-16185.
- Shin, H., Ahn, S., Kim, D., Lim, J.K., Kim, C.B., and Goh, M., "Recyclable Thermoplastic Hexagonal Boron Nitride Composites with High Thermal Conductivity," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 163, 2019, pp. 723-729.
- Lee, J., Hwang, S., Lee, S.-K., Ahn, S., Jang, S.G., You, N.-H., Kim, C.B., and Goh, M., "Optimizing Filler Network Formation in Poly(hexahydrotriazine) for Realizing High Thermal Conductivity and Low Oxygen Permeation," *Polymer*, Vol. 179, 2019, pp. 121639.
- Hill, R.F., and Supancic, P.H., "Thermal Conductivity of Platelet-filled Polymer Composites," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 4, 2002, pp. 851-857.
- Song, W.L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Meziani, M.J., Farr, A.J., and Sun, Y.-P., "Polymer/Boron Nitride Nanocomposite Materials for Superior Thermal Transport Performance," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, No. 26, 2012, pp. 6498-6501.
- Zhu, H., Li, Y., Fang, Z., Xu, J., Cao, F., Wan, J., Preston, C., Yang, B., and Hu, L., "Highly Thermally Conductive Papers with Percolative Layered Boron Nitride Nanosheets," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 4, 2014, pp. 3606-3613.
- Shtein, M., Nadiv, R., Buzaglo, M., and Regev, O., "Graphene-based Hybrid Composites for Efficient Thermal Management of Electronic Devices," *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 7, No. 42, 2015, pp. 23725-23730.
- Shtein, M., Nadiv, R., Buzaglo, M., Kahil, K., and Regev, O., "Thermally Conductive Graphene-polymer Composites: Size, Percolation, And Synergy Effects," *Chemistry of Materials*, Vol. 27, No. 6, 2015, pp. 2100-2106.
- Yu, A., Ramesh, P., Sun, X., Bekyarova, E., Itkis, M.E., and Had-don, R.C., "Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet-carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites," *Advanced Materials*, Vol. 20, No. 24, 2008, pp. 4740-4744.
- Ata, S., Kobashi, K., Yumura, M., and Hata, K., "Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-Walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain Structure of Polymers," *Nano Letters*, Vol. 12, No. 6, 2012, pp. 2710-2716.
- Lin, T.-H., Huang, W.-H., Jun, I.-K., and Jiang, P., "Bioinspired Assembly of Surface-Roughened Nanoplatelets," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 344, No. 2, 2010, pp. 272-278.
- Lin, Z., Liu, Y., Raghavan, S., Moon, K.S., Sitaraman, S.K., and Wong, C.P., "Magnetic Alignment of Hexagonal Boron Nitride Platelets in Polymer Matrix: Toward High Performance Anisotropic Polymer Composites for Electronic Encapsulation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 15, 2013, pp. 7633-7640.
- Yuan, C., Duan, B., Li, L., Xie, B., Huang, M., and Luo, X., "Thermal Conductivity of Polymer Based Composites with Magnetic Aligned Hexagonal Boron Nitride Platelets," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 23, 2015, pp. 13000-13006.
- Yousefi, N., Gudarzi, M.M., Zheng, Q.B., Aboutalebi, S.H., Sharif, F., and Kim, J.K., "Self-alignment and High Electrical Conductivity of Ultralarge Graphene Oxide-Polyurethane Nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 25, 2012, pp. 12709-12717.
- Liang, Q., Yao, X., Wang, W., Liu, Y., and Wong, C.P., "A Three-dimensional Vertically Aligned Functionalized Multilayer Graphene Architecture: An Approach for Graphene-based Thermal Interfacial Materials," *ACS Nano*, Vol. 5, No. 3, 2011, pp. 2392-2401.
- Erb, R.M., Libanori, R., Rothfuchs, N., and Studart, A.R., "Composites Reinforced in Three Dimensions by using Low Magnetic Fields," *Science*, Vol. 355, No. 6065, 2012, pp. 199-204.
- Erb, R.M., Son, H.S., Samanta, B., Rotello, V.M., and Yellen, B.B., "Magnetic Assembly of Colloidal Superstructures with Multipole Symmetry," *Nature*, Vol. 457, No. 7232, 2009, pp. 999-1002.
- Lanticse, L.J., Tanabe, Y., Matsui, K., Kaburagi, Y., Suda, K., Hoteida, M., Endo, M., and Yasuda, E., "Shear-induced Preferential Alignment of Carbon Nanotubes Resulted in Anisotropic Electrical Conductivity of Polymer Composites," *Carbon*, Vol. 44, No. 14, 2006, pp. 3078-3086.
- Terao, T., Zhi, C., Bando, Y., Mitome, M., Tang, C., and Golberg, D., "Alignment of Boron Nitride Nanotubes in Polymeric Composite Films for Thermal Conductivity Improvement," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 10, 2010, pp. 4340-4344.
- Jin, L., Bower, C., and Zhou, O., "Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by Mechanical Stretching," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 9, 1998, pp. 1197-1199.
- Haggenmueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., and Winey, K.I., "Aligned Single Wall Carbon Nanotubes in Composites by Melt Processing Methods," *Chemical Physics Letters*, Vol. 330, No. 3-4, 2000, pp. 219-225.
- Angell, C.A., "Formation of Glasses From Liquids and Biopolymers," *Science*, Vol. 267, No. 5206, 1995, pp. 1924-1935.

25. Sato, K., Horibe, H., Shirai, T., Hotta, Y., Nakano, H., Nagai, H., Mitsuishi, K., and Watari, K., "Thermally Conductive Composite Films of Hexagonal Boron Nitride and Polyimide with Affinity-enhanced Interfaces," *Journal of Material Chemistry*, Vol. 20, No. 14, 2010, pp. 2749-2752.
26. Xu, Y., and Chung, D.D.L., "Increasing the Thermal Conductivity Of Boron Nitride and Aluminum Nitride Particle Epoxy-Matrix Composites by Particle Surface Treatments," *Composites Interfaces*, Vol. 7, No. 4, 2000, 243-256.
27. Tanimoto, M., Yamagata, T., Miyata, K., and Ando, S., "Anisotropic Thermal Diffusivity of Hexagonal Boron Nitride-filled Polyimide Films: Effects of Filler Particle Size, Aggregation, Orientation, and Polymer Chain Rigidity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 10, 2013, pp. 4374-4382.
28. García, J.M., Jones, G.O., Virwani, K., McCloskey, B.D., Boday, D.J., ter Huurne, G.M., Horn, H.W., Coady, D.J., Bintaleb, A.M., Alabdulrahman, A.M.S., Alsewilem, F., Almegren, H.A.A., and Hedrick, J.L., "Recyclable, Strong Thermosets and Organogels via Paraformaldehyde Condensation with Diamines," *Science*, Vol. 344, No. 6185, 2014, pp. 732-735.
29. Goh, M., Shin, H., and Kim, C.B., "Manipulating Bond Exchange Rates in Vitriimer-Hexagonal Boron Nitride Nanohybrids via Heat Capacity Enhancement," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, No. 12, 2021, pp. 50079.
30. Shin, H., Kim, C.B., Ahn, S., Kim, D., Lim, J.K., and Goh, M., "Recyclable Polymeric Composite with High thermal Conductivity," *Composites Research*, Vol. 32, No. 6, 2019, pp. 319-326.
31. Nielsen, L.E., "Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials," *Journal of Applied Physics*, Vol. 41, No. 11, 1970, pp. 4626-4627.
32. Kim, C.B., Lee, J., Cho, J., and Goh, M., "Thermal Conductivity Enhancement of Reduced Graphene Oxide via Chemical Defect Healing for Efficient Heat Dissipation," *Carbon*, Vol. 139, 2018, pp. 386-392.
33. Kang, D.-G., Kim, N., Park, M., Nah, C., Kim, J.S., Lee, C.R., Kim, Y., Kim, C.B., Goh, M., and Jeong, K.U., "Interfacial Engineering for the Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity of Discotic Liquid Crystal Composites," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 4, 2018, pp. 3155-3159.
34. Jeong, I., Kim, C.B., Kang, D.-G., Jeong, K.-U., Jang, S.G., You, N.-H., Ahn, S., Lee, D.-S., and Goh, M., "Liquid Crystalline Epoxy Resin with Improved Thermal Conductivity by Intermolecular Dipole-Dipole Interactions," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 57, No. 6, 2019, pp. 708-715.
35. Zhang, Y., Choi, J.R., and Park, S.-J., "Interlayer Polymerization in Amine-terminated Macromolecular Chain-grafted Expanded Graphite for Fabricating Highly Thermal Conductive and Physically Strong Thermoset Composites for Thermal Management Applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 109, 2018, pp. 498-506.
36. Zhang, Y., Choi, J.R., and Park, S.-J., "Enhancing The Heat and Load Transfer Efficiency by Optimizing The Interface of Hexagonal Boron Nitride/Elastomer Nanocomposites for Thermal Management Applications," *Polymer*, Vol. 143, 2018, pp. 1-9.
37. Zhang, Y., Heo, Y.-J., Son, Y.-R., In, I., An, K.-H., Kim, B.-J., and Park, S.-J., "Recent Advanced Thermal Interfacial Materials: A Review of Conducting Mechanisms and Parameters of Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 142, 2019, pp. 445-460.
38. Ha, H., Park, J., Ando, S., Kim, C.B., Nagai, K., Freeman, B.D., and Ellison, C.J., "Gas Permeation and Selectivity of Poly(Dimethylsiloxane)/Graphene Oxide Composite Elastomer Membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 518, 2016, pp. 131-140.