



High Thermal Conductive Natural Rubber Composites Using Aluminum Nitride and Boron Nitride Hybrid Fillers

June-Young Chung, Bumhee Lee*, In-Kyung Park, Hyun Ho Park**, Heon Seob Jung**,
Joon Chul Park**, Hyun Chul Cho**, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si,
Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

*Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

**Elastomer & Tribology Materials Development Team, Hyundai Motor Company, Hyundaiyeonguso-ro, Namyang-eup, Hwaseong-si,
Gyeonggi-do 18279, Republic of Korea

(Received February 11, 2020, Revised February 19, 2020, Accepted February 20, 2020)

Abstract: Herein, we investigated the thermal conductivity and thermal stability of natural rubber composite systems containing hybrid fillers of boron nitride (BN) and aluminum nitride (AlN). In the hybrid system, the bimodal distribution of polygonal AlN and planar BN particles provided excellent filler-packing efficiency and desired energy path for phonon transfer, resulting in high thermal conductivity of 1.29 W/mK, which could not be achieved by single filler composites. Further, polyethylene glycol (PEG) was compounded with a commonly used naphthenic oil, which substantially increased thermal conductivity to 3.51 W/mK with an excellent thermal stability due to facilitated energy transfer across the filler-filler interface. The resulting PEG-incorporated hybrid composite showed a high thermal degradation temperature (T_2) of 290°C, a low coefficient of thermal expansion of 26.4 ppm/°C, and a low thermal distortion parameter of 7.53 m/K, which is well over the naphthenic oil compound. Finally, using the Fourier's law of conduction, we suggested a modeling methodology to evaluate the cooling performance in thermal management system.

Keywords: thermal conductivity, aluminum nitride, boron nitride, polyethylene glycol, thermal properties, hybrid composites

Introduction

최근 전기 전자 및 자동차 산업에서는 미래형 자동차로 스마트카(smart car)를 주축으로 자율주행, 커넥티비티(connectivity) 등 고성능 기술에 대한 관심이 증가함에 따라, 고성능의 기술을 차량에 적용하기 위해 제품의 소형화 및 고성능화가 요구되고 있다.¹⁻³ 이로 인해 한정된 공간 내에 고성능의 제품들이 밀집되면서 발생하는 열의 응축 문제를 해결하는 것이 중요한 기술적 이슈가 되고 있다. 제품에서 발생된 열이 외부로 방출되지 못할 경우, 내부에 응축된 열로 인해 온도가 급격하게 상승되면서 기기의 성능저하를 야기하며 심각한 경우 화재 사고로 이어진다.^{4,5} 이로 인해 내부에서 발생하는 열을 외부로 빠르게 방출시키는 방열 시스템과 효과적으로 열을 제거하는 냉각시스템을 구축하는 것이 매우 중요하다.⁶⁻⁸ 방열 시스템의 기본 구조는 제품과 냉각 장치 사이에 방열 특성이 우수한 소재를 넣는 구조로, 제품에서 발생하는 열은 전달하면서 전기가 흐르는 것을 막아 방전 및 쇼트 등의 문제를 방

지하는 역할을 한다. 효과적인 방열 시스템 구축을 위해서 방열 소재는 고 열전도 특성과 전기의 흐름을 막는 전기 절연성, 열에 의해 성능 및 물성이 저하되는 것을 막기 위한 열 안정성이 필수적으로 요구된다.⁹⁻¹²

방열 소재로 가장 주목 받고 있는 재료는 고 열전도 특성을 가진 필러를 적용한 고분자 복합소재이다.¹³⁻¹⁵ 특히, 천연 고무(natural rubber, NR)는 변형에 강하면서 우수한 전기절연성과 물성을 가진 복합소재의 매트릭스로서 센서, 케이블, 자동차 및 전자 제품에 활용되고 있다.^{16,17} 고 열전도성 필러는 세라믹 입자,¹⁸⁻²³ 그래핀,^{18,25} 카본나노튜브,²⁶ 금속 입자¹⁴ 등을 주로 사용하고 있으며, 그중 세라믹 입자는 열전도 특성, 전기 절연성, 열 안정성이 우수한 소재로 방열 소재에 가장 적합한 특성을 가지고 있다. 수많은 세라믹 입자들 중 산화알루미늄(Al_2O_3),^{18,19} 질화알루미늄(AlN),^{20,21} 질화붕소(BN)²²⁻²⁴가 대표적으로 사용된다.

세라믹/고무 복합소재를 제작할 때, 세라믹 입자는 복합체의 열전도 특성을 결정하는 주요한 요인이다. 세라믹 입자의 열 전달 방식은 입자의 진동을 통해 전달되는데, 입자의 형태에 따라 복합체 내부에 형성하는 구조가 바뀌게 되어 열전도

†Corresponding author E-mail: jdnam@skku.edu

특성 또한 달라지게 된다.²⁶⁻³¹ 이전 연구 사례를 보면, BN과 AlN을 적용한 세라믹/에폭시 복합체의 경우, 열전도 필러의 함량이 증가함에 따라 열전도 특성이 향상됨을 알 수 있으며, BN 또는 AlN을 단일로 적용한 때보다 BN과 AlN을 복합적으로 적용했을 때 복합체 내부에 효율적인 구조를 형성하여 더 많은 양의 thermal path와 열전도 특성을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.^{24,29,30} 현재 세라믹/고분자 복합체에 적용된 필러의 함량은 최대 50 wt% 수준에 머물고 있으며, 이를 부피분율로 환산하면 약 30 vol% 정도 수준이다. 또한 FESEM 결과를 보면 매트릭스 내부에 세라믹 필러 간의 간격이 존재하여 효율적인 thermal path를 형성한 결과로 판단하긴 어려운 상태이다.^{18-24,29-31}

30 vol% 보다 고함량의 세라믹 필러를 배합할 경우, 매트릭스 내에 필러의 분산이 원활하지 않기 때문에 가공유의 함량과 배합 시간을 늘리는 것이 필요하다. 천연 고무 배합에서 주로 사용되는 가공유는 나프텐 오일(naphthenic oil)로, 고리 형태의 알케인 구조로 이루어져 고무 및 세라믹 필러와의 상용성은 좋으나,³² 낮은 열 안정성과 열전도 특성을 향상시킬 수 있는 화학적 구조를 가지고 있지 않기 때문에 세라믹/고무 복합체 제작에 사용하기엔 적합하지 않다. 폴리에틸렌글리콜(PEG, HO-(CH₂CH₂O)_n-H)은 산업 제조에서 의약품에 이르기까지 많은 응용분야를 가진 소재로, 고무산업에서는 점토류(clay)의 필러를 배합할 때 주로 사용된다. PEG의 말단에는 하이드록실기(-OH)가 존재하여 친수성의 표면을 가진 입자들과 수소 결합이 가능해 제품의 성능 향상을 기대할 수 있기 때문이다.³²⁻³⁶ 최근 연구 사례를 보면, 우레탄 고무(PUR)에 PEG와 산화 그래핀(graphene oxide)을 적용하여 산화 그래핀과 PEG 및 PEG와 PUR 간의 수소결합을 통해 인장강도와 신율을 향상시키면서 열분해 속도는 감소시킬 수 있다는 보고가 있다.³⁶

본 연구에서는 입자의 형태가 다른 AlN과 BN 필러 및 PEG를 천연 고무에 적용하여 고무 복합체의 열특성 개선 효과와 그에 따른 냉각 효율을 실험과 이론을 통해 예측하여 복합체의 방열 효과를 확인하고자 하였다. 세라믹 필러의 함량은 70 vol%까지 적용하여 제조하였으며, PEG는 나프텐 오일과 동일한 함량으로 적용하였다. 세라믹/고무 복합체의 특성을 확인하기 위해 열전도도, 열팽창계수(CTE)와 thermal distortion parameter(TDP)를 분석하였다. 열전도도 결과와 푸리에 공식을 활용하여 열전도 특성에 따른 냉각효율을 이론적으로 확인하였다.

Experimental

1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 천연 고무는 금호폴리켐 제품인 SVR-

CV60이며, 세라믹 필러는 aluminum nitride (GlobalTop Technology Co., Ltd, USA)와 boron nitride (Denka Co., Ltd, Japan)를 사용하였다. 카본블랙(N990) 및 산화아연(ZnO), 스테아르산(CH₃(CH₂)₁₆COOH), 가황제는 평화약품 제품을 사용하였다. 세라믹 필러의 표면처리를 위해 3-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (TESPT) silane (Sigma Aldrich)를 사용하였다. 톨루엔, 폴리에틸렌글리콜(PEG, 600 g/mol), 나프텐 오일(naphthenic oil), 아세트산은 대정화금 제품을 사용하였다.

2. 세라믹 필러의 표면 개질

AlN과 BN 필러의 표면 개질은 선행 연구 사례를 바탕으로 실란 커플링제를 활용한 방법으로 진행하였다.^{35,36} 먼저 에탄올 수용액(8:2, v/v, 100ml)에 아세트산을 첨가하여 pH 4로 적정한 다음 0.8 g의 TESPT 실란을 넣고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 8 g의 AlN을 DI water(100ml)에, 8 g의 BN은 1 M H₂SO₄ 수용액에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 가수분해된 AlN과 BN을 감압여과하여 DI water의 pH가 7이 될 때까지 세척하였다. 세척한 AlN과 BN을 80°C의 진공오븐에서 8시간 건조시켰다. 이후 건조된 AlN과 BN을 가수분해된 TESPT 실란에 넣고 80°C에서 2시간 동안 교반하고, 미반응한 실란과 부산물을 제거하기 위해 3번의 감압여과공정을 진행하였다. 마지막으로 표면처리된 AlN과 BN을 80°C의 진공오븐에서 8시간 건조시켰다.

3. 세라믹/고무 복합체 제작

AlN/NR(ANR)과 BN/NR(BNR), AlN/BN hybrid NR(ABNR) 제작은 Table 1의 배합비를 기준으로 AlN과 BN을 일정 비율로 첨가하여 80°C의 밀폐식 혼합기(Kneader, 300cc)에서 10분간 혼합한 후에 8-inch two-roll mill(인텍시스템, TX-2143CR)를 이용하여 2분간 혼합하여 제작하였다. 제작된 final masterbatch(FMB)를 150 × 150 × 2 mm의 이형 코팅된 금형 틀에 넣고 후 160°C의 유압프레스로 일정 시간 동안 압력을 가하여 시트 형태의 시편을 제작하였다.

Table 1. Formulation of Ceramic Rubber Compounding Used Ratio in Study

Ingredients	Composition (phr*)
Natural Rubber	100
Carbon black	36
Processing oil	3
Additive	13
Accelerator	2
Cure agents	0.5

*phr: parts per hundred of rubber.

4. Ceramic/NR 복합소재의 특성 분석

Ceramic/NR 복합소재의 열확산도를 측정하기 위해, $10 \times 10 \times 2$ mm의 시편을 제작한 후 laser flash 측정법(LFA467, NETZSCH, Germany)을 이용하였다. Ceramic/NR 복합소재의 비열을 측정하기 위해 시차주사열량분석법(DSC 404, NETZSCH, Germany)을 이용하였다. 복합소재의 밀도는 아르키메데스 밀도측정법을 이용하였다. 복합소재의 열전도도(K)는 다음의 공식을 이용하여 도출하였다.^{18,23}

$$K = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

α 는 열확산도, ρ 는 복합소재의 밀도, C_p 는 비열을 의미한다. 열팽창계수(CTE)는 TMA(Exstar 6000, Seiko, Japan)을 이용하여 0°C에서 220°C까지 5°C/min의 조건으로 측정하였다. 열분해온도를 측정하기 위해 TG/DTA(Exstar 6000, Seiko, Japan)를 이용하여 0°C에서 600°C까지 5°C/min의 조건으로

측정하였다.

Results and Discussion

1. 표면 개질된 세라믹 필러의 분산도 시험

Figure 1(A)와 1(B)는 세라믹 필러(AIN 또는 BN)의 표면과 TESPT 실란 간의 반응으로 개질하는 방법과 세라믹/고무 복합체의 제작 공정을 나타낸 모식도이다. Figure 1(A)에서는 세라믹 필러와 TESPT 실란을 가수분해하여 표면에 하이드록실기를 형성하며, 가수분해된 세라믹 필러(AIN-OH 또는 BN-OH)와 TESPT(-Si-OH) 간의 화학적 결합(AIN-O-Si 또는 BN-O-Si)을 이룬다. Figure 1(B)에서 표면처리된 세라믹 필러와 천연 고무, 첨가제를 밀폐식 혼합기와 two-roll mill에 넣고 혼합하여 경화 시키면, 세라믹 필러 표면에 붙은 TESPT의 황(Si-(CH₂)₃-S₄-)은 천연고무와 가황 반응을 하여 고무와 세라

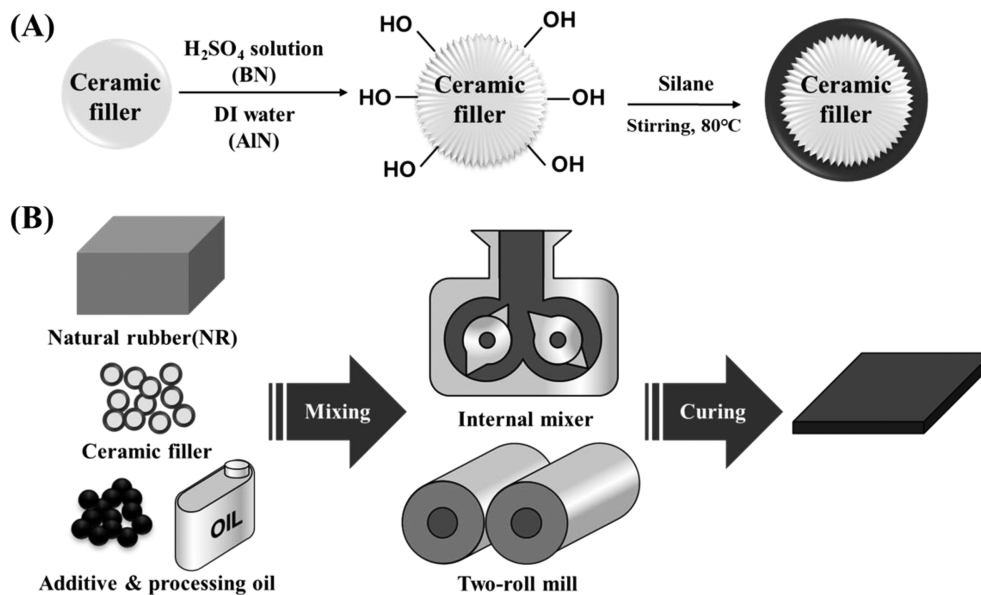


Figure 1. Schematic of preparation process of hybrid filler/NR rubber composites: (A) Surface modification of ceramic fillers with TESPT silane, and (B) rubber composites mixing and vulcanization.

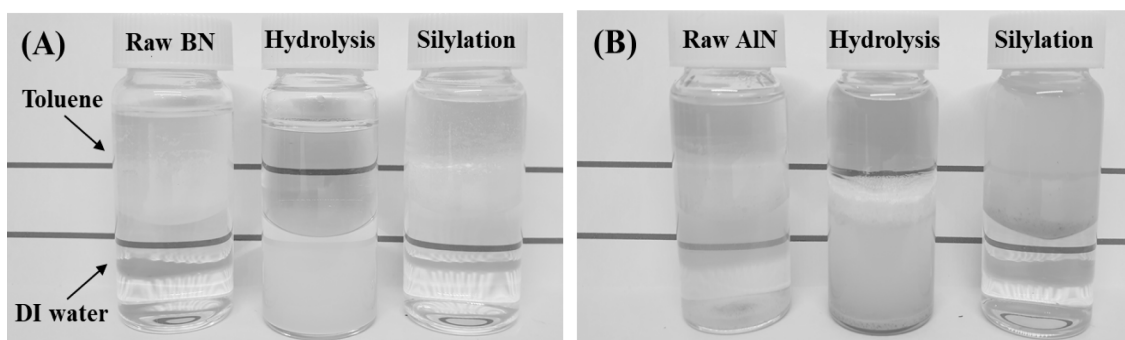


Figure 2. A photographic image of dispersion test in toluene (upper) and DI water (lower) according to the surface properties of ceramic filler: (A) Boron nitride, (B) Aluminum nitride.

믹 필러 간의 상용성이 향상된 고무 복합체를 제작할 수 있다.³⁷⁻⁴⁰

AlN과 BN의 표면 특성은 물과 톨루엔 용매를 활용한 분산도 시험을 이용하였다. Figure 2에서 상층액은 톨루엔을, 하층액은 물을 용매로 하였고, 표면처리 전, 가수분해 된, 그리고 표면처리 된 세라믹 필러는 각각의 표면 특성에 따라 물과 톨루엔 용매에 분산되어 있으며 뒷면의 파란 실선 유무로 용매의 투명도를 확인하여 표면 특성 확인이 가능하다. 표면 처리하기 전의 BN은 상층액에 완전히 분산되는 것을 확인하였다. 반면 AlN의 경우, 제작 또는 보관 도중 공기 중에 존재하는 습기와 반응으로 쉽게 산화되어 친수성 및 소수성의 상반된 표면 특성을 동시에 갖기 때문에 두 용매에 모두 분산되는 것을 확인하였다. 가수분해된 AlN과 BN은 표면에 하이드록실기(AIN-OH 또는 BN-OH)를 형성하여 친수성의 표면 특성을 갖기 때문에 하층액에 분산되는 것을 확인하였다. TESPT 실란으로 표면 처리 된 AlN과 BN은 황(-CH₂-S₄-)과 트리메톡시실릴 구조(-Si-(O-CH₃)₃)로 인해 소수성의 표면 특성을 가지며 상층액에 분산되는 것을 확인하였다. 이 결과를 토대로 세라믹 필러(AIN 또는 BN)의 표면 개질이 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다.

2. 세라믹/고무 복합체의 열전도 특성

Figure 3(A)는 단일 필러(AIN 또는 BN)와 하이브리드 필러(AIN과 BN)의 함량 변화에 따른 열전도도 결과이며, Figure 3(B)와 3(C)는 세라믹 필러의 함량이 퍼콜레이션 임계값(percolation threshold)을 넘기 전과 후의 세라믹/고무 복합체 내부의 구조를 나타낸 그림이다. Figure 3(A)에서 세라믹 필러의 함량이 30 vol% 이하일 때, 필러의 함량이 높아짐에 따라 0.21 W/mK에서 0.45 W/mK로 향상되었으나, 세라믹 필러의 종류와 하이브리드 필러 적용에 관계 없이 ± 0.01 W/mK 정도의 미미한 차이를 보이는 것을 확인하였다. 이는 Figure 3(B)에서 나타난 바와 같이 저함량의 세라믹 필러는 고무 매트릭스 내에서 세라믹 필러 간의 thermal path가 형성되기 어려워 열이 제대로 전달되지 못한 것으로 사료된다. 세라믹 필러의 함량이 40 vol% 이상 적용하면서 열전도도 결과가 급격하게 변화되는데, 이는 Figure 3(C)의 그림과 같이 세라믹 필러의 함량이 퍼콜레이션 임계값을 넘어 저함량 대비 고무 내부에 thermal path를 형성하여 열전도 효율이 급증한 것으로 사료된다. 이에 따라 0.21 W/mK의 neat NR과 비교했을 때, 50 vol% ABNR 복합체의 열전도도는 약 6배 증가한 1.29 W/mK으로 향상된 것을 확인하였다. 또한 ABNR 복합체의 열전도도는 40 vol% 적용하였을 때는 0.72 W/mK, 50 vol% 적용하였을 때는 1.29 W/mK으로 ANR 및 BNR보다 10~20% (0.2 W/mK~0.8 W/mK) 정도 더 높은 열전도 특성을 확인하였다. AIN 또는 BN을 단일 필러로 사용하였을 때, 입자의 형상

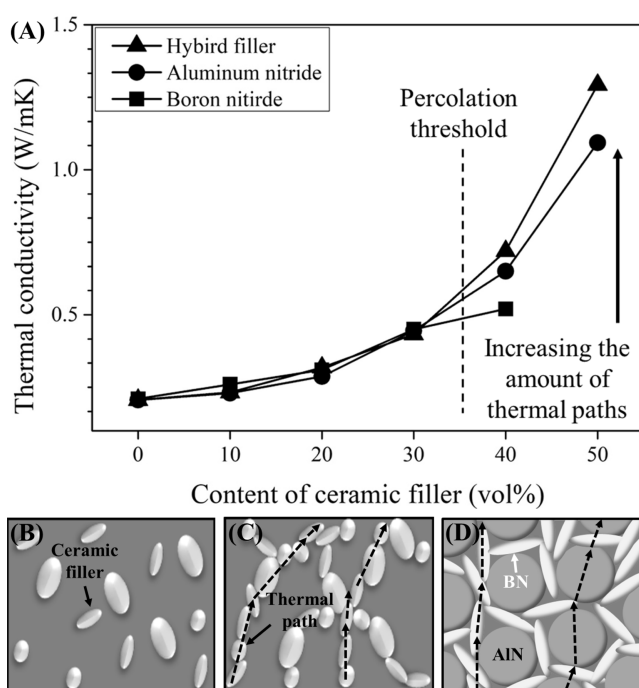


Figure 3. Variation of thermal conductivity for ceramic filler filled NR rubber composites as function of filler loading: (A) thermal conductivity of NR composites with AlN, BN and hybrid filler. Schematic of the filler distribution in composites and mechanism for heat transfer efficiency: (B) below the percolation threshold and (C) above the percolation threshold. (D) AIN/BN/NR composites.

으로 인해 고무 매트릭스 내에서 입자와 다른 입자 사이에 맞닿지 않는 부분이 생기게 된다. 반면 하이브리드 필러를 사용할 경우, Figure 3(D)와 같이 서로 다른 형태의 AIN 입자와 BN 입자가 각 입자들 사이를 채워 고무 매트릭스 내에 효율적인 thermal path를 형성하여 단일 필러를 사용한 경우보다 더 높은 열전도 효과를 보이는 것으로 사료된다. BNR의 경우, 40 vol% 보다 고함량의 BN을 적용할 경우, BN 입자의 높은 aspect ratio와 넓은 표면적으로 인해 고무 내 분산이 어려워 제대로 된 고무의 형체를 이루지 못하여 고함량의 BN/NR 복합체 제작이 불가능하였다.

Figure 4는 하이브리드 필러의 함량 변화와 고함량에서 가공율 변화에 따른 ABNR의 열전도도 및 비열 결과로 Figure 3(A)의 결과와 동일하게 세라믹 필러의 함량이 증가함에 따라 열전도도는 상승하고 비열은 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 고무 내부에 세라믹 필러의 양이 증가함에 따라 효율적인 thermal path를 형성하여 외부에서 열이 가해졌을 때 고무 전체에 열이 빠르게 전달되어 열 전달 효율이 높아진 것으로 판단한다. 세라믹 필러의 함량을 70 vol%까지 증가시켰을 때, 0.21 W/mK의 neat NR과 대비하여 약 9배인 1.97 W/mK의 열전도 특성을 확인하였으며, 동일한 함량의 세라믹 필러를 적용하면서 가공유를 나프텐 오일에서 PEG로 대체한 경우 neat NR 대비 약 17배인 3.51 W/mK의 열전도 특성을 확인

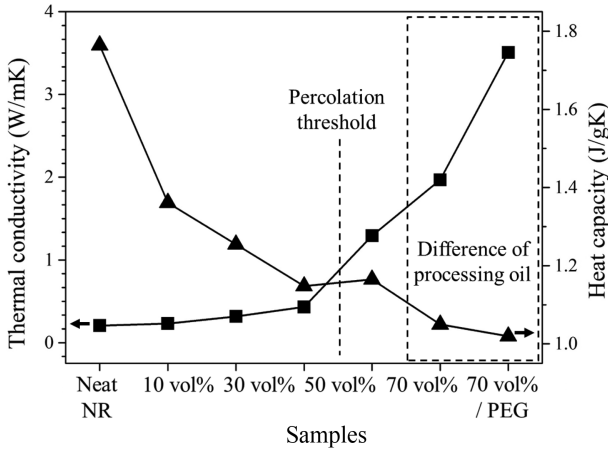


Figure 4. Variation of thermal conductivity and heat capacity for hybrid filler filled NR rubber composites as function of filler loading and difference of processing oil.

하였다. 또한 70 vol% 적용된 ABNR의 비열 결과는 1.76 J/gK의 neat NR 대비 약 97% 감소된 1.02 J/gK인 것을 확인하였다. 이는 PEG의 하이드록실기(-CH₂-OH)와 표면 처리된 세라믹 필러의 실라놀기(-Si-O-OH) 간의 수소결합(-CH₂-OH...HO-O-Si-)으로 세라믹 필러 사이의 간격을 좁혀 고무 내에

thermal path를 효율적으로 형성하는 것을 도운 것으로 사료된다.

세라믹/고무 복합체의 열전도 특성에 따른 냉각 효과를 예측하기 위해 푸리에의 열전도 법칙(Fourier's law of conduction)을 활용하여 Figure 5(A)의 그림과 같이 200°C의 임의의 제품 위에 2 mm 두께의 세라믹/고무 복합체를 올린 상황에서 25°C의 공기에 의해 냉각되는 고정된 환경을 부여하여 이상적인 환경에서의 냉각 효과를 분석하였다. 이를 위해 다음과 같은 비정상적인 상태조건에서의 열 전달 공식(unsteady state heat flow equation)을 활용하여 냉각 효율을 예측하였다. 비정상적인 상태조건에서의 열 전달 공식은 다음과 같다.⁴¹

$$\theta^* = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-\xi_n^2 \cdot F_0) \cdot \cos(\xi_n \cdot x^*) \quad (2)$$

$$\theta^* = \theta / \theta_i = (T - T_{\infty}) / (T_i - T_{\infty}) \quad (3)$$

$$\xi_n \tan \xi_n = B_i = h \times L_c / k \quad (4)$$

$$C_n = 4 \sin \xi_n / [2 \xi_n + \sin(2 \xi_n)] \quad (5)$$

여기서 θ^* 는 dimensionless temperature, B_i 는 Biot number, F_0 는 Fourier number, ξ_n 는 separation constants를 의미한다. Figure 5(B)와 5(C), 5(D)는 시간에 따른 온도 및 냉각 속도의 변화와 임의의 제품 온도가 상온과 동일하게 될 때까지 걸린

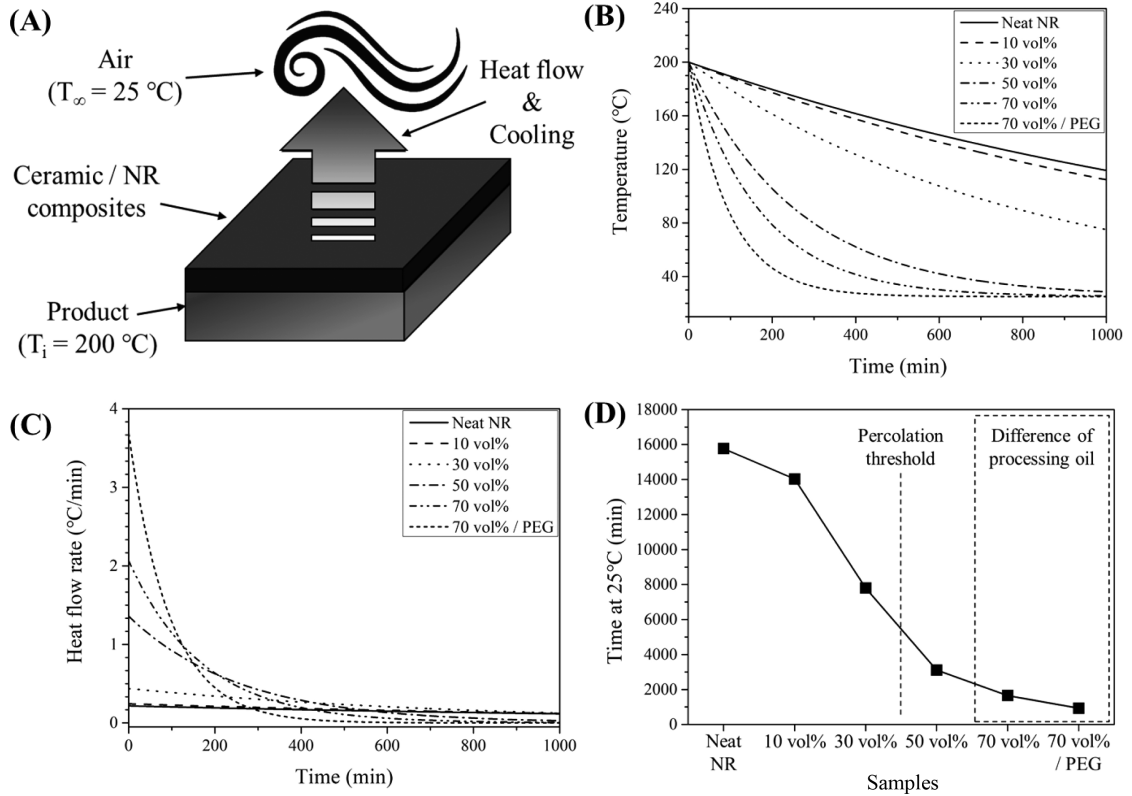


Figure 5. Theoretical analysis to calculate the cooling efficiency according to the thermal conductivity: (A) schematic of situation applied to the cooling efficiency calculation, (B) curve of temperature versus time, (C) heat flow rate curve and (D) curve of cooling time at 25°C as function of hybrid filler content.

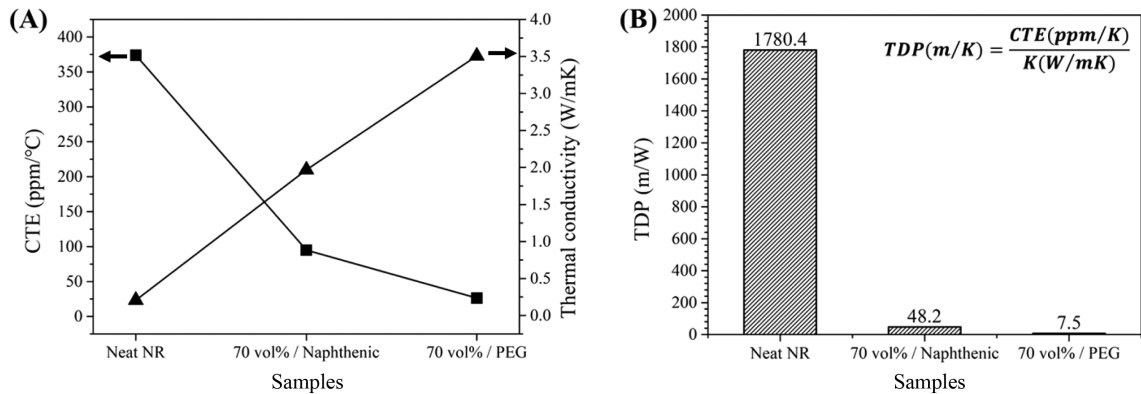


Figure 6. Plots of results for rubber compounds with 70 volume fraction of hybrid filler and difference of processing oil: (A) CTE and thermal conductivity curves, (B) TDP curves.

시간을 예측한 결과이다. 하이브리드 필러의 함량이 증가함에 따라 열전도도가 증가하며, 70 vol% 적용한 ABNR의 초기 열 방출 속도는 2.07°C/min로 0.22°C/min의 neat NR 대비 약 10배 수준의 냉각 효과를 확인하였다. 또한 PEG/ABNR 초기 열 방출 속도는 3.69°C/min로 동일 함량의 ABNR 대비 약 1.8배 냉각 효율이 증가하였다. 이러한 결과는 PEG의 적용이 나프텐 유를 사용하는 것보다 세라믹/고무 복합체의 열전도 특성과 그에 따른 열 방출 효율을 극대화시킨 결과로 사료된다.

3. 세라믹/고무 복합체의 열 안정성

Figure 6(A)와 6(B)는 neat NR과 70 vol%의 하이브리드 필러를 적용한 ABNR, PEG/ABNR의 열전도도와 열기계적분석장치(TMA)의 결과이다. 상온에서부터 200°C까지 측정된 결과, 세라믹 복합체의 열팽창계수(CTE)는, neat NR은 373.9 ppm/°C이며 70 vol% ABNR은 94.9 ppm/°C, 70 vol% PEG/ABNR은 26.4 ppm/°C이다. Neat NR과 대비하여 70 vol% ABNR은 약 75%, 70 vol% PEG/ABNR은 약 92% 감소한 결과를 보였는데, 이는 낮은 열팽창계수를 가진 세라믹 필러 (AlN과 BN의 CTE 값은 각각 4.5 ppm/°C, 2.8 ppm/°C이다)를 고함량으로 적용하여 세라믹 필러의 특성이 지배적으로 나타났으며, PEG와 표면처리 된 세라믹 필러 간의 수소결합으로 인한 결과로 사료된다. 또한 열전도도와 열팽창 계수 간의 상관관계를 확인할 수 있는데, 이 결과를 thermal distortion parameter(TDP)로 개념을 확장시킬 수 있으며 TDP 공식은 다음과 같다.⁴²

$$TDP = CTE(k^{-1})/K(Wm^{-1}k^{-1}) \quad (6)$$

TDP는 자동차 및 전기전자 분야에서 발생하는 열에 의한 변형을 의미하며, 제품의 열 안정성을 예측하는 지표이다. 세라믹/고무 복합체의 TDP는 neat NR은 1,789.4 m/W이며 70 vol% ABNR은 48.2 m/W, 70 vol% PEG/ABNR은 7.53 m/W

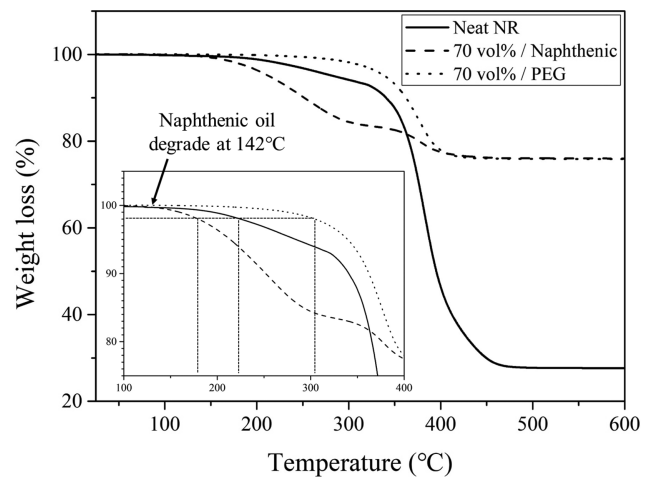


Figure 7. Curves of thermal degradation properties for neat NR and 70 vol% hybrid filler/NR rubber composites with difference of processing oil.

로 neat NR 대비 97~99% 감소된 결과를 확인하였다. 이는 가해진 열이 세라믹 필러를 통해 외부로 빠르게 방출되면서 복합체의 열 변형을 감소시키는 것으로 사료된다.

Figure 7은 neat NR과 70 vol%의 하이브리드 필러를 적용한 ABNR, PEG/ABNR의 열중량분석(TGA) 결과이다. 2% 분해되었을 때의 온도(T_2)는 neat NR은 225°C, 70 vol% ABNR은 179°C, 70 vol% PEG/ABNR은 304°C로 PEG를 사용한 경우 약 80°C 더 높은 열 안정성을 확인하였다. 이는 neat NR과 ABNR에 사용된 나프텐 오일이 140~160°C에서 열분해가 시작되어 열 안정성이 낮은 반면에, 280~300°C에서 열 분해되는 PEG를 사용하여 열 안정성이 향상된 것으로 사료된다.^{43,44} 70 vol% ABNR의 경우 neat NR보다 40°C 정도 더 낮은 열 분해 온도를 확인하였는데, 이는 세라믹 필러를 고함량으로 적용하기 위해 neat NR보다 많은 양의 나프텐 오일 첨가에 따른 무게 손실이 극명하게 드러난 것으로 사료된다.

Conclusions

본 연구에서는 고 열전도 특성을 가진 질화알루미늄(AIN)과 질화붕소(BN)를 적용한 세라믹/천연고무 복합체를 제조하였다. AIN과 BN을 복합적으로 사용하는 경우, 단독으로 적용한 경우보다 열전도 특성이 더 높고, 비열 및 열팽창계수가 낮음을 확인하였다. 또한 PEG를 적용함으로써 세라믹 필러와 PEG 간의 수소결합을 통해 고무 매트릭스 내 효율적인 thermal path를 형성하여 열전도 특성이 향상됨을 확인하였다. 열분해 온도가 높은 PEG와 세라믹 필러의 고열전도 특성을 통해 열 안정성이 극대화 됨을 확인하였다. 실험결과와 이론을 활용하여 열전도 특성에 따른 냉각 효율을 계산하여 세라믹/고무 복합체의 방열 효과를 확인하였다. 본 연구를 바탕으로 세라믹 필러, PEG의 열특성 향상 효과 및 이론적 효율 계산법을 활용하면 향후 자동차 및 전기전자 산업에서 발생하는 열문제를 해결하는데 매우 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

Acknowledgements

This research was supported by the The Rubber Society of Korea Scholarship in 2019.

References

1. H. Hong, J. U. Kim, and T. I. Kim, "Effective Assembly of Nano-Ceramic Materials for High and Anisotropic Thermal Conductivity in a Polymer Composite", *Polymers*, **9**, 413 (2017).
2. Y. C. Kim, H. S. Min, J. S. Yu, S. Y. Hong, M. Wang, S. H. Kim, J. H. Suhr, Y. K. Lee, K. J. Kim, and J. D. Nam, "Forced infiltration of silica beads into densely packed glass fibre beds for thin composite laminates", *RSC. Adv.*, **6**, 91341 (2016).
3. X. G. Huang, T. Iizuka, P. K. Jiang, Y. Ohki, and T. Tanaka, "Role of Interface on the Thermal Conductivity of Highly Filled Dielectric Epoxy/AIN Composites", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 13629 (2012).
4. E. M. Alawadhi and C. H. Amon, "Performance analysis of an enhanced PCM thermal control unit", *ITHERM*, **10**, 1109 (2000).
5. S. F. Hosseinizadeh, F. I. Tan, and S. M. Moosania, "Experimental and numerical studies on performance of PCM-based heat sink with different configurations of internal fins", *Applied Thermal Engineering*, **31**, 3827 (2011).
6. B. Agostini, M. Fabbri, J. E. Park, L. Wojtan, J. R. Thome, and B. Michel, "State of the Art of High Heat Flux Cooling Technologies", *Heat Transfer Engineering*, **28**, 258 (2007).
7. D. Kumlutas, H. Ismail, and M. Tavman, "Thermal Conductivity of Particle Filled Polyethylene Composite Materials", *Composites Science and Technology*, **63**, 113 (2003).
8. R. J. Samuels and N. E. Mathis, "Orientation Specific Thermal Properties of Polyimide Film", *J. Electron. Packag.*, **123**, 273 (2001).
9. S. H. Xie, B. K. Zhu, J. B. Li, X. Z. Wei, and Z. K. Xu, "Preparation and properties of polyimide/aluminum nitride composites", *Polymer Testing*, **23**, 797 (2004).
10. J. W. Kim, D. H. Lee, H. J. Jeon, S. I. Jang, H. M. Cho, and Y. M. Kim, "Recyclable thermosetting thermal pad using silicone-based polyurethane crosslinked by Diels-Alder adduct", *Applied Surface Science*, **429**, 128 (2018).
11. R. Schneider, S. R. Lüthi, K. Albrecht, M. Brülisauer, A. Bernard, and T. Geiger, "Transparent Silicone Calcium Fluoride Nanocomposite with Improved Thermal Conductivity", *Macromol. Mater. Eng.*, **300**, 80 (2015).
12. N. Balachander, I. Seshadri, R. J. Mehta, L. S. Schadler, T. B. Tasciuc, P. Keblinski, and G. Ramanath, "Nanowire-filled polymer composites with ultrahigh thermal conductivity", *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 93 (2013).
13. J. E. Mark, B. Erman, and M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*, Academic press (2013).
14. Y. P. Mamunya, V. Davydenko, P. Pissis, and E. Lebedev, "Electrical and thermal conductivity of polymer filled with metal powders", *European Polymer Journal*, **38**, 1887 (2002).
15. V. Singh, T. L. Bougher, A. Weathers, Y. Cai, K. Bi, M. T. Pettes, S. A. McMenamin, W. Lv, D. P. Resler, T. R. Gattuso, D. H. Altman, K. H. Sandhage, A. Henry, and B. A. Cola, "High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene", *Nature Nanotechnology*, **9**, 384 (2014).
16. N. T. Selvan, S. B. Eshwaran, A. Das, K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, P. Pötschke, G. B. Nando, A. I. Chevanyov, and G. Heinrich, "Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications", *Sensors and Actuators A*, **239**, 102 (2016).
17. J. R. Riba, N. González, T. Canals, and R. Cantero, "Identification of natural rubber samples for high-voltage insulation applications", *Computers and Chemical Engineering*, **124**, 197 (2019).
18. R. H. Sun, H. Yao, H. B. Zhang, Y. Li, Y. W. Mai, and Z. Z. Yu, "Decoration of defect-free graphene nanoplatelets with alumina for thermally conductive and electrically insulating epoxy composites", *Composites Science and Technology*, **137**, 16 (2016).
19. T. Kusunose, T. Yagi, S. H. Firoz, and T. Sekinod, "Fabrication of epoxy/silicon nitride nanowire composites and evaluation of their thermal conductivity", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3440 (2013).

20. J. W. Gu, Q. Y. Zhang, J. Dang, J. P. Zhang, and Z. Y. Yang, "Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Aluminum Nitride Filled Linear Low-Density Polyethylene Composites", *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1030 (2009).
21. S. Yu, P. Hing, and X. Hu, "Thermal conductivity of polystyrene-aluminum nitride composite", *Composites. Part A*, **33**, 289 (2002).
22. W. Zhou, S. Qi, Q. An, H. Zhao, and N. Liu, "Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites", *Materials Research Bulletin*, **42**, 1863 (2007).
23. K. H. Kim, M. J. Kim, Y. S. Hwang, and J. H. Kim, "Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity", *Ceramics International*, **40**, 2047 (2014).
24. J. P. Hong, S. W. Yoon, T. S. Hwang, Y. K. Lee, S. H. Won, and J. D. Nam, "Interphase control of boron nitride/epoxy composites for high thermal conductivity", *Korea-Australia Rheology Journal*, **22**, 259 (2010).
25. C. C. Teng, C. C. M. Ma, C. H. Lu, S. Y. Yang, S. H. Lee, M. C. Hsiao, M. Y. Yen, K. C. Chiou, and T. M. Lee, "Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites", *Carbon*, **49**, 5107 (2011).
26. C. Du, M. Li, M. Cao, S. Feng, H. Guo, and B. Li, "Enhanced thermal and mechanical properties of polyvinylidene fluoride composites with magnetic oriented carbon nanotube", *Carbon*, **126**, 197 (2018).
27. H. Fang, S. L. Bai, and C. P. Wong, "“White graphene”-hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management", *Composites Communications*, **2**, 19 (2016).
28. 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).
29. J. P. Hong, S. W. Yoon, T. S. Hwang, J. S. Oh, S. C. Hong, Y. K. Lee, and J. D. Nam, "High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers", *Thermochimica Acta*, **537**, 70 (2012).
30. B. L. Zhu, J. Ma, J. Wu, K. C. Yung, and C. S. Xie, "Study on the properties of the epoxy-matrix composites filled with thermally conductive AlN and BN ceramic particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2754 (2010).
31. Z. L. Li, D. D. Ju, L. J. Han, and L. S. Dong, "Formation of more efficient thermally conductive pathways due to the synergistic effect of boron nitride and alumina in poly(3-hydroxybutyrate)", *Thermochimica Acta*, **657**, 9 (2017).
32. A. V. Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, Blackwell Publishing (2005).
33. J. C. González, J. L. Valentín, M. Arroyo, K. Saalwächter, and M. A. L. Manchado, "Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network", *European Polymer Journal*, **44**, 3493 (2008).
34. Y. Akagi, T. Katashima, Y. Katsumoto, K. Fujin, T. Matsunaga, U. Chung, M. Shibayama, and T. Sakai, "Examination of the Theories of Rubber Elasticity Using an Ideal Polymer Network", *Macromolecules*, **44**, 5817 (2011).
35. W. S. Kim, H. J. Paik, J. W. Bae, and W. H. Kim, "Effect of polyethylene glycol on the properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites filled with silica and carbon black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1766 (2011).
36. L. Wang, W. Fu, W. Peng, H. Xiao, S. Li, J. Huang, and C. Liu, "Enhancing Mechanical and Thermal Properties of polyurethane Rubber Reinforced with Polyethylene Glycol-g-Graphene Oxide", *Advances in Polymer Technology*, **3**, 1 (2019).
37. T. Qi, Y. Li, Y. Cheng, and F. Xiao, "Surface treatments of hexagonal boron nitride for thermal conductive epoxy composites", *IEEE*, 405 (2014).
38. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and W. H. Ruan, "Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review", *Materials Science and Technology*, **22**, 787 (2006).
39. W. Peng, X. Huang, J. Yu, P. Jiang, and W. Liu, "Electrical and thermophysical properties of epoxy/aluminum nitride nanocomposites: Effects of nanoparticle surface modification", *Composites Part A*, **41**, 1201 (2010).
40. J. Hou, G. Li, N. Yang, L. Qin, M. E. Grami, Q. Zhang, N. Wang, and X. Qu, "Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity", *RSC. Adv.*, **4**, 44282 (2014).
41. F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine, *Principles of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons United States of America (2013).
42. D. Shen, Z. Zhan, Z. Liu, Y. Cao, L. Zhou, Y. Liu, W. Dei, K. Nishimura, C. Li, C. T. Lin, N. Jiang, and J. Yu, "Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with silicon carbide nanowires", *Scientific Reports*, **7**, 1 (2017).
43. A. Zanchet, P. S. Garcia, R. C. R. Nunes, J. S. Crespo, and C. H. Scuracchio, "Sustainable Natural Rubber Compounds: Naphthenic Oil Exchange for another Alternative from Renewable Source", *Int. Ref. J. Eng. Sci.*, **4**, 10 (2016).
44. Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, and Q. Shi, "Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **128**, 259 (2019).