

유리섬유와 열전도성 첨가제가 함유된 PBT 수지의 기계적 물성거동에 미치는 열충격피로의 영향

김기수* · 최낙삼**† · 박상대***

Thermal Shock Fatigue Influence on Mechanical Property Behavior of PBT Resin Embedded by Glass Fibers and Thermal Conductive Particles

Ki-Soo Kim*, Nak-Sam Choi**†, Sang-Dae Park***

ABSTRACT: The purpose of this study is to improve the strength and thermal conductivity of polybutylene terephthalate (PBT) by embedding various additives. Specimens were prepared using PBT pellets embedded with glass fibers (GF) and boron nitride (BN) powders. The test results showed that tensile strength decreased, and thermal conductivity increased with increasing BN contents. with thermal shock cycles conducted, unfilled PBT showed a considerable decrease in failure strain and strength, whereas strength and thermal conductivity of glass fiber and BN particle-embedded PBT had little differences. With increasing BN, the thermal conductivity of PBT composites was highly improved.

초 록: 본 연구는 엔지니어링 플라스틱인 Polybutylene terephthalate(PBT)에 첨가물을 넣어 강도와 열전도성, 열충격내구성을 개선시키는 것을 목적으로 한다. 그에 따라 PBT에 유리섬유(Glass Fiber)와 Boron nitride(BN)을 복합적으로 첨가하여, 각각의 조성비에 따른 기계적 특성과 열전도 특성변화를 실험적으로 분석하였다. 시험 결과 BN의 함유량이 증가함에 따라 열전도도는 증가하였고, 기계적 강도는 작아졌다. 열충격사이클을 가한 결과, 비충전 PBT는 파단 신장률이 작아졌으나 충전 PBT는 강도와 열전도율이 별다른 성질변화가 거의 없었다. BN의 첨가에 따라 PBT 복합재의 열전도도도는 크게 향상되었다.

Key Words: Polybutylene terephthalate, Boron nitride, 유리섬유(Glass fiber), 복합재료(Composite materials), 열충격(Thermal shock), 열전도도(Thermal conductivity), 기계적특성(Mechanical property)

1. 서 론

플라스틱은 고가공성, 경량, 저가의 특성을 갖는다. 가정용품에서부터 기계, 건설, 자동차, 항공 등의 산업용품을 위한 부품을 위하여 광범위하게 널리 사용되고 있으며, 계속

적으로 그 수요 역시 빠르게 증가하고 있다. 플라스틱은 열과 전류에 대한 절연성을 가지고 있는 것에 반하여 보통 금속에 비해 약한 강도특성으로 인해 용도가 한정되어 있는 것이 현실이다. 그러나 산업기술의 발전과 함께 특수한 성질을 갖는 고기능 플라스틱의 요구가 증대되고 있으며, 고

Received 4 December 2013, received in revised form 11 June 2014, accepted 18 June 2014

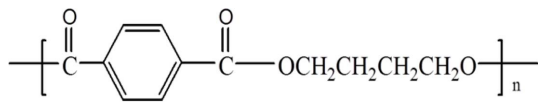
*한양대학교 대학원 기계메카트로닉스 공학과

**†한양대학교 기계공학과, Corresponding author (E-mail: nschoi@hanyang.ac.kr)

***N.N science 책임연구원

분자 접목 기술의 발전과 함께 특수한 용도에서 요구되는 특성을 만족시키는 엔지니어링 플라스틱에 대한 개발이 최근 활발히 수행되고 있다[1-5].

엔지니어링 플라스틱은 구조용 및 기계부품용 재료에 적합한 플라스틱으로서 기계부품, 전기/전자 부품 등의 가공을 위하여 다방면으로 사용되고 있다. 그 중 Polybutylene terephthalate(PBT)는 다른 엔지니어링 플라스틱에 비해 결정화 속도, 유동성 및 성형성이 우수할 뿐만 아니라, 인장강도, 내화학성, 내마모성, 절연성이 우수하여 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있는 반면에, 우수한 열전도 특성을 요구하는 분야에서는 사용되기 어려웠다. 열등한 열전도성을 개선하여 열전도 능력이 요구되는 산업분야에 플라스틱재료의 사용을 확대할 필요가 있는 것이다. 이것은 플라스틱에 열전도성 입자를 첨가하여 원하는 기계적 강도 및 열전도성을 가지도록 하는 것이다. 또한 고온 다습한 환경에서 사용되는 온도센서 하우징 등의 소재로서 적용되기 위해서는 열전도도가 우수하여야 하며 환경노화에 내구성을 가져야 한다. 이를 위해 기계적 강도 특성이 우수한 Polybutylene terephthalate(PBT)를 모재로 선정하였으며, 강도를 더욱 높이기 위해 유리섬유(Glass fiber, GF)를 첨가하였고 열전도 특성을 높이기 위해 boron nitride(BN)를 첨가하였다(BN의 열전도도 30 W/m²K[6]. PBT의 분자쇄의 구조는



이다. 짧고 두꺼운 체인과 얇고 긴 체인이 에스테르 결합으로 연결되어 있고 부분적으로 다발형태로 되어 있어, PBT 성형품들은 강성이 뛰어나며 마모가 적다. 또한 유리섬유와의 복합효과가 뛰어나, 강성의 향상이 용이하다. 또 전기적특성이 온도변화나 습도변화에 영향을 덜 받는다[7-12].

본 연구에서는 이처럼 우수한 PBT에 유리섬유(Glass Fiber, GF)와 Boron nitride(BN)를 복합적으로 첨가하여, 각각의 조성비에 따른 기계적 특성과 열전도성, 동탄성해석(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)[13]을 실험적으로 분석하였다. 또한 본 소재의 내구성시험을 위해 열충격사이클을 준 시편과 그렇지 않은 시편을 각각 준비하여 기계적, 열적 실험을 수행하여 내구성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작 및 가공

본 논문에서 모재로 사용한 Polybutylene terephthalate(PBT)는 필렛타입의 순수한 비충전 PBT(코오롱플라스틱, KP211BI), 유리섬유(glass fiber, GF)가 15 wt% 함유된(코오롱플라스틱, KP213G15BI) 2종의 필렛소재로 추가적인 처리 없이 필렛 상태로 사용되었다. 또한, 첨가제로서 사용된

붕화질소(Boron nitride, BN)은 순도 99.0%, 입자 크기 0.65~1.1 μm 파우더 형태의 재료(셀모코리아, BN for china)이다. 필렛형태의 PBT 수지(GF0 wt%, GF15 wt%)와 파우더 형태의 BN을 Table 1에 제시된 조성비에 따라 총 8종의 혼합비로 혼합한 후, Twin blade 믹서에 투입하여 250°C에서 7 rpm으로 블렌딩(Blending)하여 압출기를 통해 압출 후 상온에 냉각하여 각종 성형에 용이한 약 5 mm 크기의 필렛 형태의 복합수지를 제작하였다. 그 후 소형 사출기와 금형을 이용하여 Fig. 1에 보여지는 바와 같이 KSM3006 2호 덤벨형 인장 시편[14]으로 제작하였다.

이 시편을 이용하여 Fig. 2에 보이는 각종 평가 시험을 위

Table 1. Specimen kinds

Filler content (wt%)		PBT (wt%)
Glass fiber	Boron nitride	
0	0	100
	10	90
	20	80
	30	70
15	0	85
	10	75
	20	65
	30	55

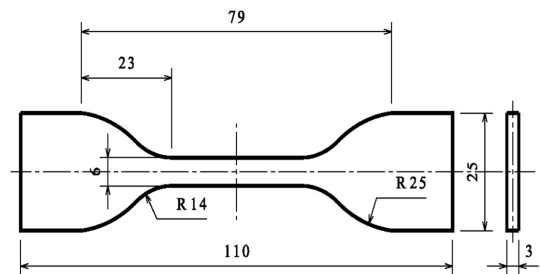


Fig. 1. Geometry of tensile test specimen (unit : mm)

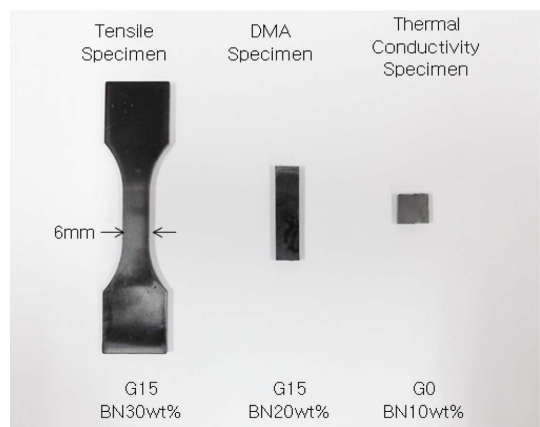


Fig. 2. Examples of the various specimens

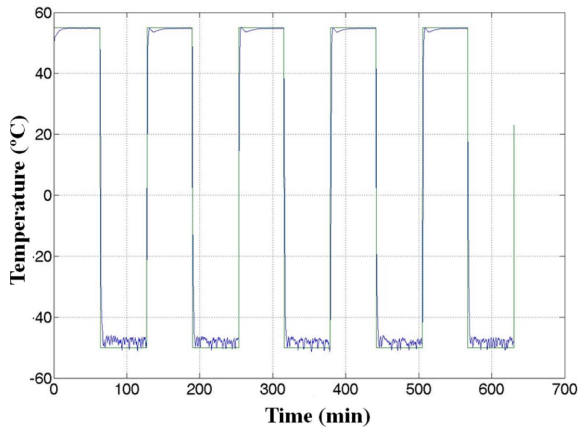


Fig. 3. Thermal shock cycles used

한 시편들을 추가적인 가공을 통하여 획득하였다. DMA 시편은 인장시험편의 양 끝 면을 다이아몬드 커터로 절단하여 게이지부분에서 가로 17.5 mm 세로 8.5 mm 두께 5 mm 이하의 시편을 가공하여 사용하였다.

열전도도 시편은 인장시험편의 게이지부분을 10 mm × 10 mm 크기로 가공절단 후 5 mm 두께를 갖는 시편을 제작하였다.

2.2 시험 방법

온도 변화에 의한 소재의 기계적 내구성 거동을 관찰하기 위하여 앞서 제작된 각종 시편에 열충격테스트를 수행하여, 각 조성비의 시편에 열충격을 반복하여 가했다. 열충격시험(VT7012S3, Votsch사)은, Fig. 3에 제시한 바와 같이 60분 동안 -50°C의 저온 상태를 유지한 후 +55°C까지 온도를 급속히 상승시켜 다시 60분간 유지 시키는 과정을 총 5 사이클 반복하였다. 이 열충격 조건은 Mil-Std-883 Method 1010[15]에 소개된 공업용 플라스틱의 열충격 내구성 시험 조건에서 저온조건을 인용하였고 고온조건은 가정용 가전 제품류에 적용될 수 있는 상한 온도를 참고하여 정하였다.

앞서 준비된 시편에 대하여 재료의 기계적 강도특성을 관찰하기 위하여 만능재료시험기(Zwick, z250)를 사용해 인장시험을 수행하였다. 인장 시험시 사용되는 시편은 KSM3006 2호형 덤벨시편이며, 1 mm/min의 부하속도를 유지하여 시편에 인장 부하를 가하였다.

DMA 시험기(Q800, TA Instruments)를 이용하여 재료의 저장탄성계수(Storage modulus)와 손실탄성계수(Loss modulus) 그리고 유리전이온도(Glass Transition Temperature, T_g)와 $\tan\delta$ 값을 측정하였다. 측정온도 범위는 상온 25°C에서 180°C 까지 측정하였으며 승온 속도는 3°C/min이고 시편에 인가된 주파수는 1.0 Hz이다.

열전도도시험은 열전도도측정기(Laser Flash Apparatus 457, NETZCH사)를 사용하여 수행하였다. 비열(표준 시편을 기준으로 측정)과 밀도를 구하여 열확산도(a), 열전도도

(λ)를 구하였으며 측정온도는 상온 25°C 온도 안정성은 0.2 K/min이었다. BN 첨가물의 분포도를 분석하기 위하여 시편 표피를 폴리싱하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 비충전한 PBT 사출시편(GF0 wt%)과 PBT에 GF15 wt%와 BN30 wt%을 혼합한 사출 시편의 인장하중-변위 그래프이다. 비충전 시편의 경우 변위 1.5 mm 이후 서서히 항복신장을 하다 변위 8 mm 이후 넥킹(Necking)이 발생된 후 변위 28 mm에서 파단이 발생하였다. 그에 반해 GF15 wt% BN30 wt%-PBT 시편은 급격하게 높은 기울기를 보이며 탄성영역상태에서 파단이 되는 것을 볼 수 있다. 이로써 비충전 PBT는 연성이 아주 높으며 BN을 첨가하여 탄성계수가 커지고 취성적이 됨을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 비충전 PBT에 대해 열충격피로 전과 후의 인장하중-변위 그래프이다. 열충격피로 전과 열충격피로 후에 그래프 모두 동일하게 연성적으로 천천히 증가하다가 항

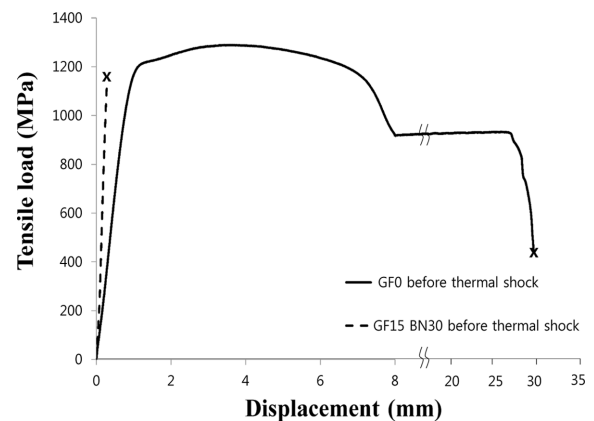


Fig. 4. Tensile behaviors of unfilled PBT and glass fiber 15 wt% & BN30 wt%-PBT specimens before thermal shock

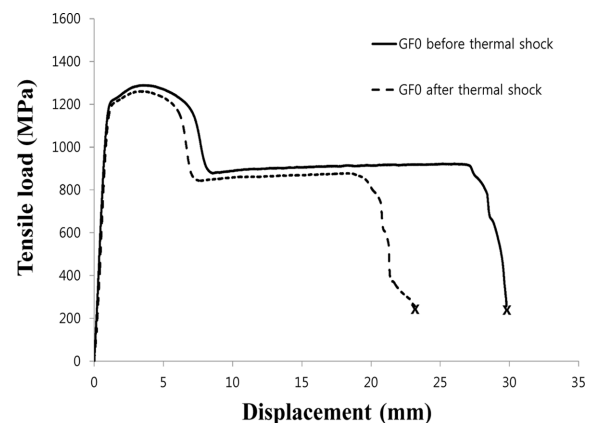


Fig. 5. Tensile behaviors of unfilled PBT before and after thermal shock cycles

복점과 하향복점이 나타나는 항복현상을 보였다. 하지만 열충격피로에 의해 상향복의 거동이 다소 단축되고 강도와 파단점이 상당히 감소하여 다소 취성적으로 변질되었다.

Fig. 6은 GF15 wt% BN30 wt%-PBT 시편의 열충격피로 전과 후의 인장하중-변위 그래프이다. Fig. 5의 비충전 PBT와

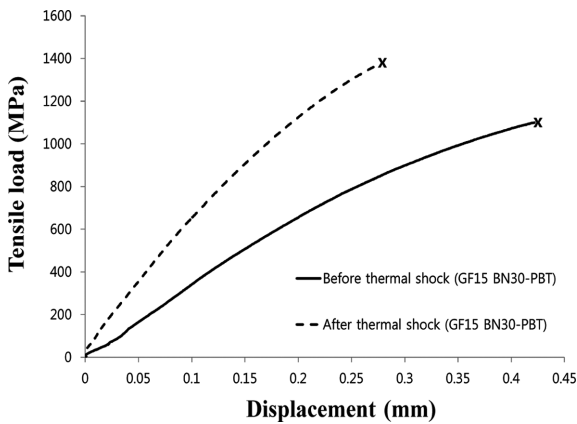


Fig. 6. Tensile behaviors of GF15 wt% BN30 wt%-PBT before and after thermal shock cycles

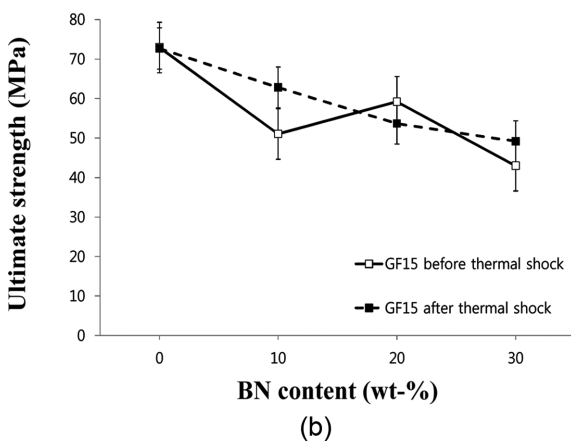
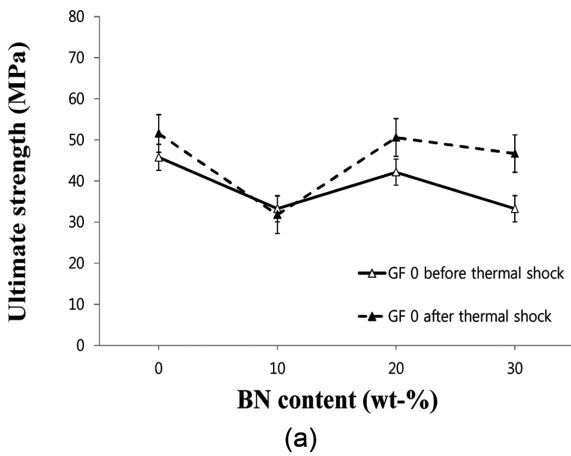


Fig. 7. Ultimate strength vs. BN contents for glass fiber 0 wt% (a) and glass fiber 15 wt% (b)

는 다르게 항복신장과 네킹거동이 보이지 않고 거의 선형적으로 탄성변형이 진행되다가 소성영역으로 넘어가면서 파단이 일어났다. 또한 열충격피로를 가한 시편은 인장강도가 커졌으나 파단시 신장률은 감소하였다. 이 결과를 통해 열충격피로시험의 영향이 본 소재에 대해 상당히 컸음을 알 수 있다.

Fig. 7(a)와 (b)는 유리섬유가 미 첨가된 시편과 첨가된 시편에 대한 각각의 BN 함유량에 따른 인장강도 그래프이며, 각각 열충격피로시험 전후의 인장시험 결과를 비교하여 나타내었다. 두 그래프 모두 BN 함유량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 알 수 있다. 또한 열충격피로시험 후에는 전반적으로 인장강도가 증가되는 경향을 보였으나 BN20 wt%에서는 오히려 다소 작아지는 예외적인 경우도 발생했다.

한편, GF15 wt%의 경우에는 BN 함유량이 증가함에 따른 인장강도의 저하정도가 GF0 wt%보다 더 크게 나타났다. 그 이유로서 BN은 입자 상태로 분산되어 함유되어 있고 BN 입자와 PBT 사이에 계면에서 충분한 접촉상태가 되어 있지 않기 때문에 BN 입자의 증가에 따라서 계면부의 박리와 함께 초기 균열이 발생하기 쉬워서 강도저하가 컸던 것

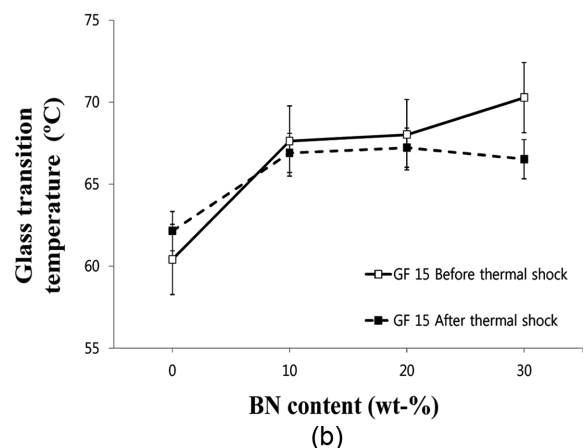
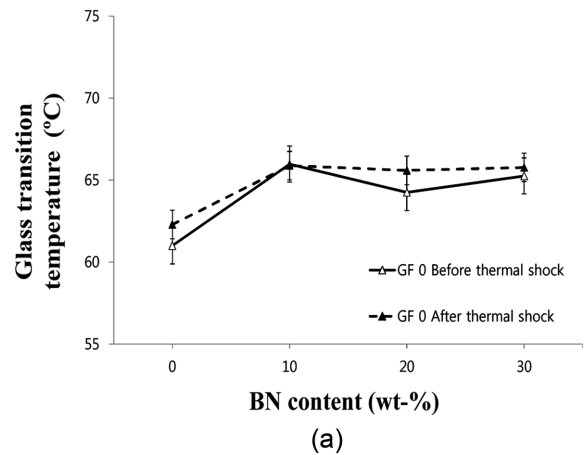


Fig. 8. Glass transition temperature vs. BN contents : (a) glass fiber 0 wt%, (b) glass fiber 15 wt%

으로 생각된다. 그러나 열충격피로에 따른 강도의 변화경향은 GF0 wt%처럼 명확하게 일어나지 않았다.

Fig. 8(a), (b)는 각 시험편에 대하여 BN 함유량에 따른 유리전이온도를 비교한 값이다. BN 함유량의 증가에 따라 유리전이온도는 BN10 wt%까지 5°C 이상의 확실한 증가를 보였으나 그이상의 BN 함유량에서는 추가적인 증가가 보이지 않았다. 하지만, 열충격피로시험에 의해 유리전이온도의 뚜렷한 증감효과를 일관성 있게 확인할 수 없었다.

Fig. 9는 BN 함유량에 따른 GF0 wt%-PBT (a), GF15 wt%-PBT(b)의 저장탄성률의 변화를 나타낸다. BN의 함유량이 늘어날수록 시험편의 탄성률이 증가하였다. 비충전 PBT의 경우 열충격피로에 의해 저장탄성률이 다소 증가하였음에도, BN과 GF의 함유에 의해 열충격피로 효과는 각 조성비에서 약간씩 다르게 나타났다.

GF15 wt%가 함유된 PBT 수지에 BN이 각각 20 wt%와 30 wt% 첨가된 경우가 탄성계수 측면에서 우수하였으며, 이 경우에는 열충격 효과가 저장탄성률을 오히려 약간 감소시켰다.

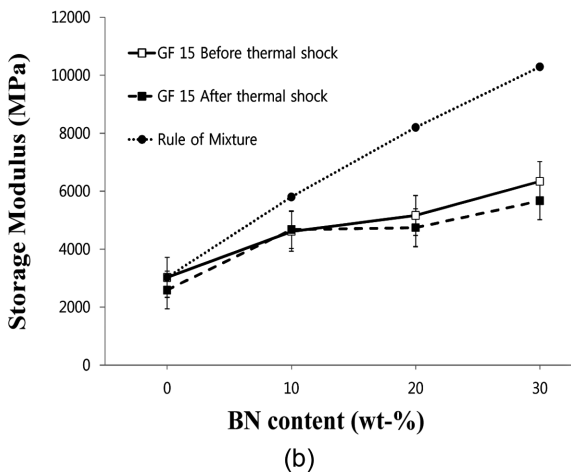
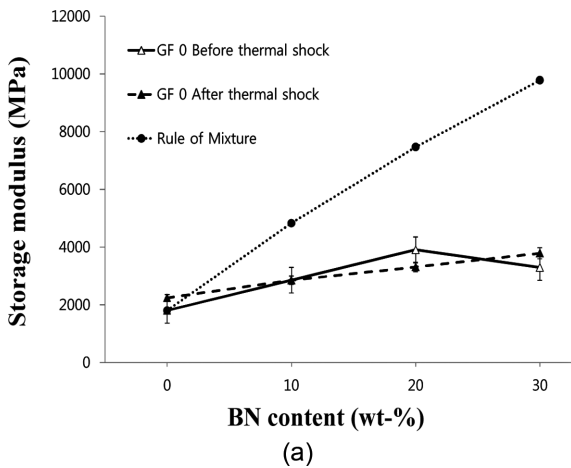


Fig. 9. Storage modulus vs. BN contents: (a) glass fiber 0 wt%, (b) glass fiber 15 wt%

한편 저장탄성률은 BN 함유량의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하므로 혼합물 법칙(Rule of mixture)에 따를 것으로 예상한다. 충전물의 부피분률 V_F 는

$$V_F = \frac{m_F/\rho_F}{m_F/\rho_F + M_m/\rho_m} \quad (1)$$

이다. 여기서, m_F 는 첨가재의 질량분률, M_m 은 모재의 질량분률, ρ_F 는 첨가재의 비중, ρ_m 은 모재 비중이다. 같은 방식으로 V_m 을 구하면 복합재의 탄성률 E_c 는 혼합물 법칙

$$E_c = V_F E_F + V_m E_m \quad (2)$$

이다. 여기서 E_F 는 충전물의 탄성계수, E_m 은 모재의 탄성계수이다. Fig. 9에서 가는 점선은 혼합물법칙에 의해 계산된 탄성계수 결과를 나타내는데, 문헌[6]에서 소개된 BN의 탄성계수(46.9 GPa)를 기초로 구한 것이다. 실험값은 혼합법칙의 예상 값보다 BN 함유율이 클수록 작아졌으며, 이는 실제 사용된 BN 입자 탄성계수가 문헌값 보다 현저히 낮았음을 의미하였다. BN 분말은, 구형이 아닌 불규칙하고 날

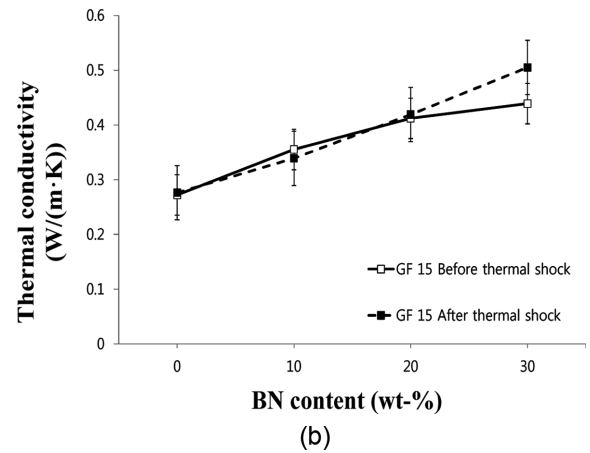
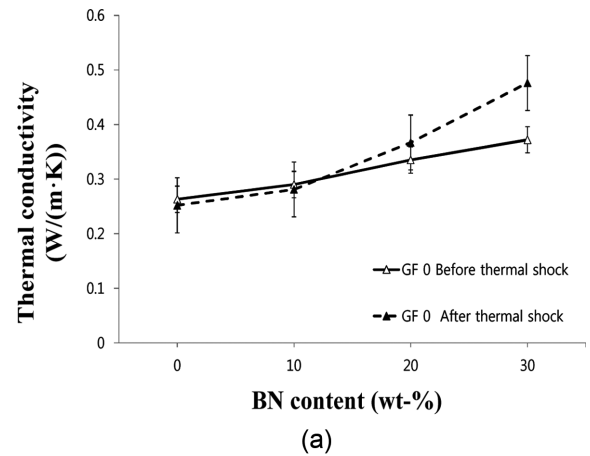


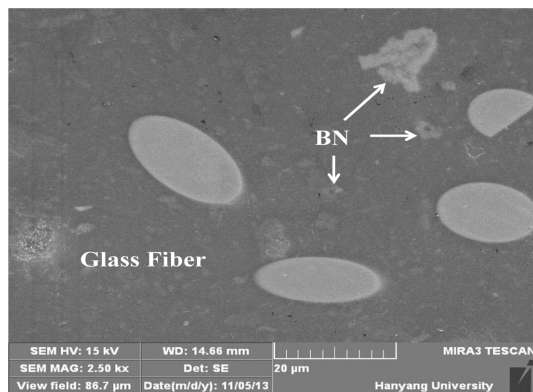
Fig. 10. Thermal conductivity vs. BN contents: (a) glass fiber 0 wt%, (b) glass fiber 15 wt%

카로운 3차원 입자이므로 응력집중원이 많아져 저탄성계수를 유발할 가능성이 높으며, 또한 BN 분말을 가공시에 BN 입자에 많은 결함이 생성되어 원소재 BN의 탄성률보다 훨씬 열등하게 변했을 가능성이 있다.

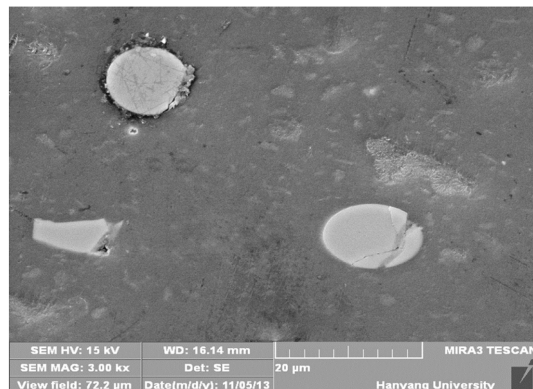
Fig. 10(a)와(b)는 BN 함유량에 따른 각각 GF0 wt%-PBT, GF15 wt%-PBT의 열전도도를 나타낸다. 시편에 첨가된 GF는 열전도도에 별 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그리고 두 경우 모두 BN 함유량의 증가에 따라 열전도도가 거의 선형적으로 증가한다는 점에서, 혼합물법칙(Rule of mixture)을 따르고 있음을 보였다. 하지만 Fig. 9에서와 유사하게 혼합물 법칙에 의하여 이론적으로 계산한 결과는 실제 실험값보다 과대하였다.

이러한 결과는 PBT와 BN의 블렌딩 시 BN의 입자가 균일하게 분산되지 않아 구조적인 차이가 발생하였고 이론값의 계산에 사용한 BN의 열전도도의 값이 제작사에서 제공한 값과 차이가 있어 발생한 것이라 사료된다. 더욱 정확한 결과를 얻기 위해서는 현재 사용된 BN 입자에 대한 열전도도 측정 시험이 수행되어 혼합물 법칙에 대입하기 위한 정량적인 데이터의 확보가 필요하다고 판단된다.

Fig. 11(a)와 (b)는 각각 열충격 전과 후에 GF15 wt% BN30



(a)



(b)

Fig. 11. SEM Images of the specimen: (a) glass fiber 15 wt% before thermal shock, and (b) glass fiber 15 wt% BN30 wt% after thermal shock

wt%-PBT 시편의 게이지 표면을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다. 두 사진 모두 PBT와 BN이 잘 혼합되어 있었으나, BN 입자의 형상과 크기가 매우 불규칙하고 편차가 큼을 알 수 있었다. 그러나 열 충격을 준 시편(b)에서는 유리섬유 계면부에서 부분적으로 계면박리(Debonding)가 관찰되기도 하였다. 그 이유는 열충격 피로하중을 받으면서 섬유와 모재의 열팽창계수에 차이가 큼으로 유리섬유의 끝단에서 응력집중이 일어나 계면박리가 발생하였기 때문이다. 그 이외에는 열충격을 준 시편(b)과 그렇지 않은 시편(a)간의 별다른 차이는 보이지 않았다. 계면박리는 phonon에 의한 열전달을 방해하게 되지만 계면박리가 국부적으로만 나타나 BN 함유에 따른 열전도율의 증가거동 자체에는 큰 저해요인이 되지 못하였다.

4. 결 론

본 연구는 에어컨, 비데, 정수기 등과 같은 고온 다습 환경에서 사용되는 센서의 하우징에 사용가능한 고분자 열전도성 플라스틱의 개발을 위해 수행한 것이다. 온도센서의 하우징에 사용되는 플라스틱은 기본적으로 전기절연도와 열전도도가 우수하여야 하며 환경노화에 강인한 특성을 가져야 한다. 이를 위해 내마모성 및 강도특성이 우수한 고분자 플라스틱인 Polybutylene terephthalate(PBT)를 모재로 하였으며, 이에 강도가 우수한 유리섬유(glass fiber, GF)와 함께, 열전도성이 우수한 Boron nitride(BN)를 복합적으로 첨가하여 모재의 기계적 특성을 개선하였다. 선택된 모재와 첨가제의 혼합조성에 따른 기계적 특성 변화를 정량적으로 평가하고 각 조성에 따라 시편을 준비하여, 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

유리섬유를 미 첨가한 PBT와 첨가한 PBT에 BN을 첨가하면 인장강도가 감소함을 확인하였다. 또한, 같은 BN 함유량에서 유리섬유 첨가시 인장강도가 증가하였다. 유리전이온도는 BN 함유량에 따라 유리섬유를 첨가한 시편이 미 첨가한 시편에 비하여 다소 증가하였다. 열충격피로시험 후 인장강도는 유리섬유 미 첨가 PBT에서 모두 증가하였으나, 유리섬유 함유시에는 열충격피로 효과가 거의 발생하지 않았다. 또한, 유리전이온도는 유리섬유 첨가에 의해서 유리전이온도가 다소 높아지고 열충격피로에 의한 변화는 뚜렷하지 않았다. 열전도도는 BN 함유량의 증가에 의거 복합체만큼에는 미진하였으나 뚜렷이 증가하였으며 열충격피로효과는 별로 개선되지 않았음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 중소기업기술혁신개발사업/기업부설연구소지원사업의 지원으로 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Oh, S.Y., "PET/PBT of Characteristics and Technology Development Trend," *Journal of the Korean Society for Polymer Science and Technology*, Vol. 3. No. 2, April, 1992.
2. Lu, X., Xu, G., Hofstra, P.G., and Bajcar, R.C., "Moisture-Absorption, Dielectric Relaxation, and Thermal Conductivity Studies of Polymer Composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, 1998, pp. 2259-2265.
3. Ng, H.Y., Lu, X., and Lau, S.K., "Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, Mechanical, and Rheological Properties of Thermoplastic Composites Filled With Boron Nitride and Carbon Fiber," *Polymer Composites*, Vol. 26, 2005, pp. 66-73.
4. Alexandre, M., and Dubois, P., "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials," *Materials Science & Engineering R-Reports*, Vol. 28, No. 1-2, 2000, pp. 1-63.
5. Wilkinson, A.N., Tattum, S.B., and Ryan, A.J., "Melting, Reaction and Recrystallization in a Reactive PC-PBT Blend," *Polymer*, Vol. 38, No. 8, 1997, pp. 1923-1928.
6. <http://accuratus.com/boron.html>
7. Utacki, L.A., "Commercial Polymer Blends," 1996, pp. 175-176.
8. Binsack, R., Rempel, D., Humme, G., and Ott, K.-H., US Patent, No. 4, 1981, 292, 233.
9. Binsack, R., Rempel, D., Lindner, C., and Morbitz, L., US Patent, No. 4, 1985, 535, 124.
10. Wang, I., US Patent, No. 4, 1988, 753, 986.
11. Crosby, J.M., "Recent Advances in Thermoplastic Composites," *Advanced Materials & Processes*, Vol. 133, No. 3, 1988, pp. 56-59.
12. Muzzy, J.D., and Kays, A.O., "Thermoplastic vs Thermosetting Structural Composites," *Polymer Composites*, Vol. 5, No. 3, 1984, pp. 169-172.
13. Yang, J.S., Lee, K.-Y., Choi, Y.S., Choi, J.-C., Park, D.-H., and Park, D.-H., "Modulus and Fracture Side Measurement of Semiconductive Shield (Materials) in Power Cable Using the DMA," *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol. 6, 2005, pp. 213-214.
14. Korean Standard, "Determination of Tensile Properties of Plastics," KS M 3006.
15. Mil-Std-883 Method 1010.