멀티스케일 해석을 통한 고분자 나노복합재의 계면 상 두께와 열탄성 물성 도출

최 준 명¹ · 조 맹 효^{1*}

¹서울대학교 기계항공공학부

Characterization of Thickness and Thermoelastic Properties of Interphase in Polymer Nanocomposites using Multiscale Analysis

Joonmyung Choi¹ and Maenghyo Cho^{1*}

¹School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

Abstract

In this study, a multiscale method for solving a thermoelasticity problem for interphase in the polymeric nanocomposites is developed. Molecular dynamics simulation and finite element analysis were numerically combined to describe the geometrical boundaries and the local mechanical response of the interfacial region where the polymer networks were highly interacted with the nanoparticle surface. Also, the micromechanical thermoelasticity equations were applied to the obtained equivalent continuum unit to compute the growth of interphase thickness according to the size of nanoparticles, as well as the thermal phase transition behavior at a wide range of temperatures. Accordingly, the equivalent continuum model obtained from the multiscale analysis provides a meaningful description of the thermoelastic behavior of interphase as well as its nanoparticle size effect on thermoelasticity at both below and above the glass transition temperature.

Keywords : polymer interphase, multiscale analysis, nanocomposites, thermoelasticity

1. 서 론

고분자 나노복합소재는 높은 기계적 강도와 열안정성, 다기능성 등으로 지난 30여 년 동안 재료과학 뿐만 아니라 기계공학, 항공우주공학, 구조설계공학 분야에 걸친 폭넓은 분야로부터 매우 비중있게 다루어져 왔다(Ray and Okamoto, 2003). 이는 고분자에 삽입된 강화재의 크기가 수 나노미터 스케일로 작아짐에 따라 나노입자 표면과 고분자 사이에 상호 작용하는 계면 영역이 기하급수적으로 증가하여, 그 계면의 특성이 고분자시스템 전체의 벌크 물성으로 발현되기 때문이라 알려져 있다(Goertzen and Kessler, 2008; Shin *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2009). 따라서 고분자 나노복합소재/나노복합구조물의 열적, 기계적 거동을 예측하고 이를 정량 설계하기 위해서는 복합재의 조성 및 입자의 크기, 상호작용력

등 원자 수준 정밀도의 재료설계변수가 고려된 해석법 및 실험측정법이 요구된다.

현재까지 고분자 계면 상의 독립적인 기계적 거동과 그 정량 물성을 설계함에 있어 가장 큰 난제는 나노입자가 이웃한 고분자 사슬에 미치는 유효 범위를 규정하는 일이다(Jang *et al.*, 2012; Bhuiyan *et al.*, 2013). 전산역학 기반의 나노복합소재 설계 문제나 실험값에 근거한 계면 특성 예측 문제 모두, 계면이 실제 복합구조물 내에서 차지하고 있는 두께를 어떻게 가정하는가에 따라 그 물성 결과가 큰 폭으로 변화한다. 열적, 기계적 하중 하에서 고분자 나노복합소재가 겪는 응력분포나 하중전달특성, 강도 예측 등을 위해서는 이러한 계면 상이 미치는 영향의 범위와 그 정량적인 물성을 반드시 확보해야 하므로, 주어진 재료 조성 및 나노소재 특성을 반영한 계면 설계 문제는 학술적으로는 물론 유관한 산업계

* Corresponding author:

Tel: +82-2-880-1693; E-mail: mhcho@snu.ac.kr

Received November 3 2016; Revised November 9 2016;

Accepted November 14 2016

© 2016 by Computational Structural Engineering Institute of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에서도 대단히 중요한 연구 대상이라 말할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 나노복합재가 형성하는 계면의 물성과 두께를 별도로 가정하지 않고, 분자동역학 전산모사법과 유한요소해석을 연동한 멀티스케일 해석법을 활용하여(Choi *et al.*, 2015) 그 독립적인 두께와 탄성계수를 도출하였다. 아울러 제시한 등가의 연속체모델에 미시역학모델을 추가적으로 적용함으로써(Choi *et al.*, 2012), 광범위한 온도에 노출되는 환경에 대한 계면 상의 열탄성 특성 및 유리전이거동 특성 변화를 나노입자의 크기효과와 함께 제시하였다.

2. 본 론

이 장에서는 고분자 나노복합재의 계면 상 두께와 물성을 동시 도출하기 위한 분자동역학 전산모사-연속체모델 연동 멀티스케일 해석법을 소개하고, 도출된 등가의 연속체모델로부터 계면 상의 독립적인 열적, 기계적 물성 및 열탄성 특성을 도출하는 과정을 다룬다.

2.1 계면의 변형에너지를 고려한 멀티스케일 해석

본 연구에서는 구형의 탄화규소(SiC)를 강화재로 하고, 가교율 45%로 가교결합한 에폭시를 기지재로 하는 나노복합재를 고려하였다. 나노입자의 반경조건과 온도조건에 따른 나노복합재의 영률, 전단계수, 열팽창계수에 대한 정량 물성 정보는 Choi 등(2011)이 제시한 분자동역학 전산해석 결과로부터 얻었으며, 유한요소 모델의 균질해와의 연계를 통한 계면상의 독립물성 및 초기두께를 예측하는 과정은 Choi 등(2015)이 제시한 멀티스케일 모델이 사용되었다.

나노복합재의 계면 상이 갖는 두께와 물성을 동시 도출하기 위해, 분자동역학 모델과 유한요소 모델 각각에 대한 인장시뮬레이션이 이루어졌고 이에 따른 계면상의 변형에너지 밀도를 얻었다. 즉, 나노입자와 동심을 이루는 구형의 계면 상을 가정하여 인장하중이 가해질 때 해당 상 내부에너지 밀도 변화를 계면 상의 두께(t_i)에 대한 함수로 도출함으로써 그 두께를 얻었다. 분자동역학 모델에 대하여 계면 변형에너지 밀도(W^{MD})는 원자 간 포텐셜 에너지의 증분에 따른 비리얼 응력으로 표현되며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$W^{MD} = \frac{U_{comp} - U_m - U_p}{(4/3)\pi\{(r+t_i)^3 - r^3\}} \quad (1)$$

여기서, 하첨자 $comp$, p , i , m 은 각각 복합재, 입자, 계면, 기지 상을 나타내며, U 는 인장시뮬레이션 중의 포텐셜 에너지

증가량, r 은 입자의 반경을 의미한다. 한편, 인장시뮬레이션 중에 분자동역학 모델의 모든 원자에 인가되는 비리얼 응력으로부터 대상 재료의 방향 별 탄성계수를 얻을 수 있다. 본 연구에서 고려한 Epoxy/SiC 고분자 나노복합재는 비정질의 기지재에 구형의 나노입자가 삽입된 구조로써, 이는 재료의 대칭구조를 고려했을 때 등방성 재료가 된다. 따라서 일축 인장모사로부터 도출된 방향 별 탄성계수와 재료의 영률(E) 및 전단계수(G)와의 관계식은 아래와 같다.

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}, \quad G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2)$$

즉, 주어진 분자동역학 모델에 대해 0.1K 온도조건의 NVT 앙상블 하에서 일축 인장시뮬레이션을 x , y , z 세 방향으로 수행하고, 그 탄성계수 계산 결과를 평균하여 재료의 영률과 전단계수를 얻었다.

이와 같이 얻은 분자동역학 전산해를 등가로 반영하는 연속체모델을 구성하기 위해, 입자-계면-기지 3상으로 구성된 복합구조물(Multi-inclusion model)을 고려하였다. 복합 재료를 구성하는 에폭시 기지재와 SiC 나노입자의 온도 별 벌크 물성은 Choi 등(2012)이 제시한 값을 사용하였다. 나노입자와 기지재의 상호작용이 고려된 나노복합재의 물성을 분자동역학 전산해로부터 확보하였으므로, 주어진 유한요소 모델에 균질해법을 적용함으로써 분자동역학으로부터 예측된 나노복합재의 물성을 동등하게 반영하는 계면 상의 독립 물성을 수치해로 도출할 수 있다. 이와 같이 균질화가 이루어진 유한요소 모델에 대하여 인장시뮬레이션을 수행하면, Cauchy 응력으로 표현되는 계면 상의 변형에너지 밀도(W^{FE})는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$W^{FE} = \frac{1}{2V_i} \{d\} \int_{V_i} [B]^T [C] [B] dV_g \{d\} \quad (3)$$

여기서, V_i 는 계면 상에 해당하는 요소의 체적, B 는 절점 변위행렬, C 는 요소의 재료행렬, 그리고 $\{d\}$ 는 인장하중에 따른 요소의 변위장을 의미한다. 따라서, 분자동역학 해석으로부터 계산된 인장하중에 의해 인가되는 나노복합재 미시구조의 응력분포를 동등하게 반영하는 유한요소모델에서의 계면 두께는 에너지법에 따라 다음 조건에서 결정된다.

$$W^{MD} = W^{FE} \quad (4)$$

광범위한 온도 조건에서 에폭시 기지재의 유리전이거동에

Table 1 Properties of epoxy/SiC nanocomposites and their associated interphases obtained from multiscale analysis developed by Choi *et al.*(2015).

Model	Epx+ 5.18 SiC	Epx+ 7.54 SiC	Epx+ 9.00 SiC	Epx+ 10.0 SiC
Particle radius (Å)	5.18	7.54	9.00	10.0
Volume fraction(%)	5.98			
E_{comp} (GPa)	5.57	5.25	5.09	5.00
G_{comp} (GPa)	2.07	1.94	1.88	1.84
α_{comp} (at 300 K, ppm/K)	49.43	51.35	64.80	70.27
α_{comp} (at 450 K, ppm/K)	137.31	152.18	156.69	162.47
t_i (Å)	4.48	5.90	7.33	9.08
E_i (GPa)	6.98	5.85	5.16	4.75
G_i (GPa)	2.64	2.12	1.86	1.72

다른 나노복합재와 계면 상의 열탄성 거동을 도출하기 위해, Choi 등(2011)의 분자동역학 해석 연구로부터 고정된 나노 입자의 체적분율(5.98%) 조건에서 서로 다른 크기의 입자가 삽입된 나노복합재 모델의 구체적인 열탄성 물성을 얻었다. Table 1에 문헌으로부터 주어진 나노복합재의 물성과, 이를 멀티스케일 해석에 적용함으로써 얻어지는 상온 조건에서의 계면 상의 두께와 기계적 물성을 함께 정리하여 나타내었다.

2.2 Multi-inclusion 열탄성 미시역학 모델

나노입자 크기에 따른 계면 상의 두께와 물성에 대한 멀티스케일 모델에 이어서, 본 연구에서는 온도 변화 및 기지재의 유리전이거동이 나노복합재 계면의 두께와 열탄성 물성에 미치는 영향을 추가적으로 평가하였다. 즉, 상술한 멀티스케일 과정으로부터 얻어진 계면 물성과 두께를 초기값으로 하는 3상 multi-inclusion 모델을 미시역학에서 고려하고, 온도 변화에 따른 각 상의 체적비 변화와 그 열탄성 거동을 도출하였다. Fig. 1은 본 연구에서 적용한 일련의 멀티스케일 해석 과정을 순서도로 도식화한 것이다.

강화재와 계면, 기지재 3상으로 구성된 시스템에 온도 변화 등의 열하중이 가해지면, 각 상의 열팽창계수 특성에 따라 응력 평형 조건에 다다를때까지 그 체적이 변화하게 된다(Fig. 2 참고). 이와 관련하여, Choi 등(2012)은 분자동역학 전산해와 열탄성 미시역학모델을 연계한 멀티스케일 모델을 수립한 바 있다. 주어진 복합재 물성과 계면 두께 조건에 대하여, 미시역학 모델에서 강화재와 기지재 사이에서의 계면에 대한 탄성계수(C_i)는 다음과 같이 계산된다.

Fig. 1 Multiscale flowchart for deriving thermoelastic properties and thickness of the interphase

Fig. 2 Thermal expansion of the three-phase inclusion model in micromechanics

$$C_i = C_\infty [I - (D^{-1}(C_\infty^{-1}C_{comp}S - S + I) + S)^{-1}] \quad (5a)$$

$$D = I + (S - I)(f_p A_p + f_m A_m) \quad (5b)$$

$$-C_\infty^{-1}C_{comp}(I + S(f_p A_p + f_m A_m)) \quad (5c)$$

$$A_r = [(C_\infty - C_r)^{-1}C_\infty - S]^{-1}$$

여기서, C_∞ 는 infinite domain의 탄성계수, S 는 Eshelby 텐서, I 는 단위행렬, 하첨자 r 은 복합재를 구성하는 임의의 상($p, i, m, comp$)을 의미한다. 이와 비슷하게, 계면의 열팽창계수(α_i)는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\alpha_i = -f_i^{-1}\Phi_i^{-1}\{- (I + A_{comp}S)C_\infty^{-1}C_{comp}\alpha_{comp}\} \quad (6a)$$

$$+ f_p\Phi_p\alpha_p + f_m\Phi_m\alpha_m$$

$$\Phi_r = A_r(S - I) + I \quad (6b)$$

끝으로, 복합재 내에서 계면 상은 열하중에 따라 이웃한 강화재와 기지재 사이에서 열응력 평형 조건을 만족하도록 ($\sigma_{comp}=0$) 그 팽창계수 및 변형률이 결정된다. 이에 따라

온도 변화로부터 발생하는 계면 상 평균변형률 $\langle \epsilon_i^{**} \rangle$ 을 정리하면 그 계산식은 아래와 같다.

$$\langle \epsilon_i^{**} \rangle = -(I + SA_{\text{comp}}) \quad (7a)$$

$$\times \left[(I + SA_{\text{comp}})^{-1} (f_p S \Phi_p \epsilon_p^T + f_i S \Phi_i \epsilon_i^T + f_m S \Phi_m \epsilon_m^T) \right] + S \Phi_i \epsilon_i^T$$

$$\epsilon_i^T = \alpha_i \theta \quad (7b)$$

여기서, θ 는 온도변화량을 의미한다.

2.3 멀티스케일 해석 결과 및 고찰

Fig. 3은 상술한 멀티스케일 모델로부터 얻은 나노복합재가 형성하는 계면의 두께 및 열탄성 물성을 온도와 삽입된 나노입자의 반경에 따라 도시한 결과이다. 본 연구로부터 도출된 온도에 따른 계면 상의 기계적 물성은 그 온도에 해당하는 고분자의 유리상 및 고무상의 열탄성 거동을 잘 묘사함을 확인하였다. 특히, 나노복합재가 유리전이거동을 겪기 전 상태인 낮은 온도영역에 대하여는 계면의 탄성계수와 전단계수가 삽입된 입자의 크기가 작을수록 높았으나, 재료가 유리전이온도를 지나 고무상으로 전이된 뒤에는 이러한 계면에 의한 강화효과가 크게 감소함을 확인하였다(Fig. 3(a) 참고).

한편 소재가 유리전이거동을 지남에 따라 계면상의 열팽창 계수는 큰 폭으로 상승하는데, 이 상승비율은 실험적으로 관찰되는 에폭시 고분자 소재 및 에폭시 나노복합재의 전체 열팽창 거동과 매우 유사하다(Choi *et al.*, 2011; Shin and Lee, 1998). 따라서 본 전산모사 방법론에 의해 계면 상에 해당하는 고분자의 유리전이 거동을 적합하게 묘사할 수 있음을 확인하였다. 계면 상의 열팽창계수 결과에서 특기할 만한 사실은 계면 상의 탄성계수나 전단계수가 재료의 상전이에 따라 그 나노입자의 크기효과가 상당히 떨어진 데에 반하여, 열팽창 특성에 대해서는 상전이 이후에도 비교적 선명하게 그 효과가 지속된다는 점이다(Fig. 3(b) 참고). 즉, 반도체 패키징 소자와 같이 고분자 소재가 높은 온도 환경에서 반복적으로 열응력을 받는 조건에 놓일 때, 이러한 나노입자의 삽입이 재료의 열저항성 특성을 크게 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 사실은 온도 상승에 따른 계면 상의 두께 상승률(Fig. 3(c) 참고)해석 결과로부터 더욱 분명하게 관찰된다. 삽입된 나노입자의 크기가 작을수록, 해당 모델의 계면 상은 온도 변화에 대한 부피변화가 훨씬 줄어들며 이러한 특성은 재료가 유리전이온도를 지나 고무상으로 접어들었을 때에도 지속된다.

끝으로, 이렇게 수립한 계면의 열탄성 물성을 통해 미시역학

Fig. 3 Thermoelastic properties of the interphase in wide range of temperatures and the associated thickness change

모델로써 고분자 나노복합재의 열탄성 물성을 재현한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분자동역학 전산해의 경우 각 재료조성 조건에 대한 복합재료 결과를 얻기 위해 상당한 전산자원 소모를 필요로 하나, 본 멀티스케일 모델은 분자동역학 해석 결과를 잘 재현함은 물론 전산모사가 수행되지 않은 다양한 입자 크기, 온도, 입자의 체적분율 조건에 대해서도 그 결과를 효율적으로 예측할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구로부터

Fig. 4 Predicted thermoelastic properties of the polymer nanocomposites (a) for a constant volume fraction of nanoparticle and (b) for a constant nanoparticle radius conditions

제시한 멀티스케일 해석법 및 그 결과는 향후 전산구조설계를 기반으로 하는 다양한 고분자 복합소재 설계 및 나노공정설계 분야에 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

3. 결 론

본 연구에서는 분자동역학 전산모사법과 연속체역학모델을 연계하여 고분자 나노복합재가 형성하는 계면 상의 두께 및 열탄성 물성을 도출하는 연구를 수행하였다. 상온에서의 계면 상이 나노복합재 시스템 내에서 차지하는 두께를 에너지법에 따라 도출하고, 이 정보를 미시역학 모델에 연계함으로써 온도 변화에 의한 열팽창 특성 및 유리전이거동을 고려한 계면 상의 두께변화와 열탄성 물성을 동시 예측하였다. 멀티스케일 해석 결과 계면 상의 탄성계수와 열팽창계수 물성 모두 나노입자의 크기효과를 나타내며, 특히 열팽창계수의 경우 재료가 유리 전이온도를 지나 고무상으로 상전이된 이후에도 그 크기

효과가 계면 상에 큰 폭으로 영향을 미친다는 사실을 새로이 규명하였다. 본 결과는 고분자 소재를 활용하는 정밀공정 산업 전 분야에 걸쳐 그 잠재적 이용 가치가 크다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 주관하는 리더연구자지원사업 (No. 2012R1A3A2048841)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Bhuiyan, M.A., Pucha, R.V., Karevan, M., Kalaitzidou, K. (2013) Defining the Lower and Upper Limit of the Effective Modulus of CNT/Polypropylene Composites through Integration of Modeling and Experiments, *Compos. Struct.*, 95, pp.80-87.
- Choi, J., Shin, H., Yang, S., Cho, M. (2015) The Influence of Nanoparticle Size on the Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites and the Associated Interphase Region: A Multiscale Approach, *Compos. Struct.*, 119, pp.365-376.
- Choi, J., Yang, S., Yu, S., Cho, M. (2011) The Glass Transition and Thermoelastic Behavior of Epoxy-Based Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study, *Polymer*, 52(22), pp.5197-5203.
- Choi, J., Yang, S., Yu, S., Shin, H., Cho, M. (2012) Method of Scale-Bridging for Thermoelasticity of Cross-Linked Epoxy/SiC Nanocomposites at a Wide Range of Temperatures, *Polymer*, 53(22), pp.5178-5189.
- Goertzen, W.K., Kessler, M.R. (2008) Thermal Expansion of Fumed Silica/Cyanate Ester Nanocomposites, *J. Appl. Polymer Sci.*, 109, pp.647-653.
- Jang, J.-S., Bouveret, B., Suhr, J., Gibson, R.F. (2012) Combined Numerical/Experimental Investigation of Particle Diameter and Interphase Effects on Coefficient of Thermal Expansion and Young's Modulus of SiO₂/Epoxy Nanocomposites, *Polymer Compos.*, 33(8), pp.1415-1423.
- Ray, S.S., Okamoto, M. (2003) Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Polymer Sci.*, 28, pp.1539-1641.
- Shin, D.K., Lee, J.J. (1998) Effective Material Properties and Thermal Stress Analysis of Epoxy

Molding Compound in Electronic Packaging, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology -Part B*, 21(4), pp.413~421.

Shin, H.S., Yang, S.H., Yu, S.Y., Chang, S.M., Cho, M.H. (2012) A Study on the Sequential Multiscale Homogenization Method to Predict the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites

with Kapitza Thermal Resistance, *J. Comput. Struct. Eng. Inst. Korea*, 25(4), pp.315~322.

Yang, S.H., Yu, S.Y., Cho, M.H. (2009) A Study on the Development of Multiscale Bridging Method Considering the Particle Size and Concentration Effect of Nanocomposites, *J. Comput. Struct. Eng. Inst. Korea*, 22(4), pp.343~348.

요 지

본 논문에서는 나노입자가 삽입된 고분자 복합재에서 형성되는 계면 상의 정량적인 열탄성 물성을 계산과학적 접근으로 제시하였다. 균질해법이 적용된 유한요소모델과, 미시역학법에 의한 3상 복합재의 열탄성 이론, 그리고 분자동역학 전산모사법이 본 연구에 모두 적용되었고, 이를 유기적으로 연계한 멀티스케일 모델을 수립하였다. 특히, 제시한 유한요소모델과 분자동역학 기반의 나노복합재 모델로부터 각각의 인장하중에 따른 계면의 변형에너지 밀도를 도출, 이를 직접 비교하는 과정이 본 멀티스케일 해석 과정에 포함되었다. 이로써 주어진 온도 조건에 따른 나노입자 주변의 계면 상에 대한 탄성계수와 그 두께를 물리적 엄밀해로써 정량 도출할 수 있다. 이렇게 얻은 고분자 나노복합재의 연속체모델은 다시 미시역학 모델과 연계함으로써, 최종적으로는 광범위한 온도 조건에 의한 재료의 열탄성 거동 및 유리전이거동이 계면 상의 두께와 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 분석, 평가하였다.

핵심용어 : 고분자 계면 상, 멀티스케일 해석, 나노복합재, 열탄성