

## 나노 입자의 군집밀도를 이용한 고분자 나노복합재의 기계적 거동 예측에 대한 멀티스케일 연구

백경민\* · 신현성\*\* · 한진규\* · 조맹효\*†

### Multiscale Analysis on Expectation of Mechanical Behavior of Polymer Nanocomposites using Nanoparticulate Agglomeration Density Index

Kyungmin Baek\*, Hyunseong Shin\*\*, Jin-Gyu Han\*, Maenghyo Cho\*†

**ABSTRACT:** In this study, multiscale analysis in which the information obtained from molecular dynamics simulation is applied to the continuum mechanics level is conducted to investigate the effects of clustering of silicon carbide nanoparticles reinforced into polypropylene matrix on mechanical behavior of nanocomposites. The elastic behavior of polymer nanocomposites is observed for various states of nanoparticulate agglomeration according to the model reflecting the degradation of interphase properties. In addition, factors which mainly affect the mechanical behavior of the nanocomposites are identified, and new index 'clustering density' is defined. The correlation between the clustering density and the elastic modulus of nanocomposites is understood. As the clustering density increases, the interfacial effect decreased and finally the improvement of mechanical properties is suppressed. By considering the random distribution of the nanoparticles, the range of elastic modulus of nanocomposites for same value of clustering density can be investigated. The correlation can be expressed in the form of exponential function, and the mechanical behavior of the polymer nanocomposites can be effectively predicted by using the nanoparticulate clustering density.

**초 록:** 본 연구에서는 폴리프로필렌 내에 투입된 탄화규소 나노 입자들의 군집현상이 나노복합재의 역학적 거동에 미치는 영향을 고찰하기 위해 분자동역학 전산모사를 통해 얻은 정보를 연속체 역학 수준에 적용시키는 멀티스케일 해석을 수행하였다. 입자 간의 거리에 따른 계면 물성의 하락을 반영하는 모델을 이용하여, 다양한 군집 상황에 따른 고분자 나노복합재의 탄성거동 변화를 관찰하였다. 또한, 나노복합재의 기계적 거동에 영향을 미치는 주요 요인을 파악하여 군집밀도라는 새로운 지표를 정의하였다. 나노 입자의 군집밀도와 나노복합재의 탄성거동 간의 상관관계를 파악한 결과, 군집밀도의 값이 증가할수록 계면효과가 저하되어 최종적으로 나노복합재의 기계적 물성 상승이 억제되었다. 나노 입자의 랜덤분포를 고려한 해석을 통해, 동일한 군집밀도의 수치에 대해 나노복합재가 가질 수 있는 탄성계수의 범위를 파악할 수 있었다. 상관관계는 지수 함수형태로 표현될 수 있었으며, 이를 통해 나노 입자의 군집밀도를 이용하여 고분자 나노복합재의 기계적 거동을 효과적으로 예측 가능하다.

**Key Words:** 고분자 나노복합재(Polymer nanocomposites), 균질화(Homogenization), 나노입자 군집현상(Nanoparticulate agglomeration), 멀티스케일 해석(Multiscale analysis)

Received 5 September 2017, accepted 30 October 2017

\*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University

\*†Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Corresponding author (E-mail: mhcho@snu.ac.kr)

\*\*Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute

## 1. 서 론

고분자 기지와 투입된 나노 수준의 강화제 간의 상호작용으로 발생하는 계면 효과는 고분자 나노복합재의 열적, 기계적, 전기적 특성을 향상시키는 역할을 한다[1-5]. 또한, 가격이 저렴하고 제작이 용이한 장점을 가지고 있기에 다양한 산업분야에서 큰 관심을 받고 있다. 다양한 나노 입자를 이용하여 다기능성 나노복합재의 물성을 극대화 하는 연구는 여전히 신소재 분야에서 큰 비중을 차지하고 있다. 그러나 나노 입자를 이용한 나노복합재 제작 기술이 점진적 발전하고 있음에도 불구하고, 여전히 해결하지 못한 한계점들이 존재한다. 대표적인 한계점은 고분자 기지 내로 투입된 나노 입자들이 상호 간의 인력에 의해 군집체를 형성하는 것이다[6,7]. 나노입자의 군집현상은 나노 입자의 크기가 작을수록, 더 뚜렷하게 나타난다[8]. 이러한 현상은 나노복합재의 충분한 기능 향상을 얻는 것을 억제하는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 나노입자의 군집현상이 나노복합재의 기계적 물성에 미치는 영향을 반영할 수 있는 나노 수준의 모델링이 요구된다. 많은 연구자들에 의해 해당 현상이 나노복합재의 물성에 미치는 영향에 대한 연구가 진행되었다[10-12]. 나노입자들의 상호작용에 의해 다양한 군집체가 형성될 수 있으며, 이러한 현상은 나노복합재의 전기적, 기계적 물성에 영향을 미친다고 보고되었다[7,10]. Shin은 분자동역학 시뮬레이션을 통해 나노 입자 주위에 생기는 계면들의 겹침 현상에 대해 연구를 진행하였다[11]. 나노 입자들의 거리가 가까워 질수록 상대적으로 약한 계면이 형성되고, 그에 따라 계면의 물성이 하락한다는 것을 파악하였다. 또한, 계면 물성 하락을 반영한 연속체 유한요소 모델에 균질화 기법을 적용하여 나노 입자의 군집현상이 일어난 나노복합재의 기계적 물성을 파악하였다[12]. 나노입자 군집체의 크기가 커질수록, 고분자 나노복합재의 균질화된 기계적 물성이 하락함이 보고되었다. 따라서, 다양한 군집 상태를 고려하여 나노복합재의 전반적인 기계적 거동과 나노 구조 사이의 관계를 이해하는 것이 필수적이다. 그러나 나노입자의 군집현상이 가지는 부정적인 영향에 대한 연구는 활발히 일어난 반면, 대표체적요소 (Representative Volume Element, RVE) 내의 나노입자들의 군집정도 수준과 그에 따른 나노복합재의 기계적 거동을 파악하는 연구는 미흡하다.

본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션 정보들이 연속체 역학기반 유한요소 모델에 적용하는 멀티스케일 브리징 해석기법을 이용하여 나노 입자의 군집현상이 나노복합재의 기계적 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 멀티스케일 접근을 통해 나노 수준의 정보들을 반영함으로써 보다 정확한 연구가 가능하다. 구체적으로 폴리프로필렌 기지 내에서 탄화규소 입자들의 다양한 군집 상황에 대한 매개변수 연구를 진행하여, 새로운 군집밀도를 정의하였다. 새로운

정의된 군집밀도와 나노복합재의 기계적 물성 간의 상관관계를 파악하였다. 또한, 비슷한 군집밀도를 가지는 다양한 대표체적요소를 구성하여 기계적 물성이 가지는 분포를 조사하였다. 최종적으로, 나노복합재의 기계적 물성을 나노 입자의 군집밀도를 토대로 효과적으로 예측할 수 있다.

## 2. 멀티스케일 모델

### 2.1 계면 특성 규명 모델에 대한 리뷰

고분자 기지와 나노 입자 사이의 상호 작용으로 발생하는 계면 효과는 고분자 나노복합재의 물성에 많은 영향을 미치기 때문에, 그 효과를 정확히 파악하는 것이 중요하다. 계면 효과를 정량화하기 위해선, 계면의 특성(ex. 영률, 두께 등)을 규명하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 멀티스케일 브리징 기법을 이용하여 계면이 물성과 두께를 결정하였다. 분자 동역학 단위 구조(unit cell)와 그와 동등한 연속체 기반 유한요소 단위 구조를 모델링하기 위해서 각각 상용프로그램 Material Studio 5.5[13]와 MSC Nastran® [14]이 사용되었다. 먼저 radial density distribution 기반의 접근을 통해 계면의 두께를 결정하였다[15,16]. 그 후 계면의 두께는 군집에 영향을 받지 않는다는 가정과 함께 단위 구조 내에 존재하는 두 나노 입자간의 거리를 변경해가며 진행한 해석을 통해, 계면 물성의 변화를 확인 할 수 있었다. Inverse algorithm 기법을 사용하여, 분자동역학 전산모사를 통해 얻은 나노복합재의 물성값과 3가지 상(기지-계면-입자)으로 이루어진 연속체 유한 요소 모델을 통해 얻은 나노복합재의 물성값이 같아지도록 하는 계면의 물성을 얻었다[12]. 나노 입자간 거리가 가까워져 계면의 겹침이 발생할수록, 계면의 물성은 저하되었다. 계면의 겹침 정도는 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\delta_{\text{overlap}} = \frac{V_{\text{total}}^{\text{int}}}{V_{\text{overlap}}^{\text{int}}} \leq 1 \quad (1)$$

여기서  $V_{\text{total}}^{\text{int}}$ ,  $V_{\text{overlap}}^{\text{int}}$  는 각각 전체 계면의 부피, 겹침이 발생

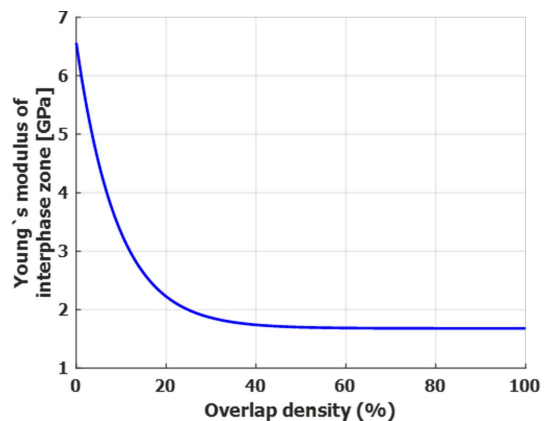


Fig. 1. Degradation of the interphase elastic modulus

한 계면의 부피를 의미한다. 정의된 계면 겹침 정도와 계면의 물성 간의 관계는 Fig. 1에서 확인할 수 있다. 계면의 겹침이 증가할수록 계면의 영률이 급격히 감소하여 최종적으로 특정한 값으로 수렴함을 보여준다. 이 결과는 나노 입자의 군집현상이 나노 입자 첨가로 인한 보강 효과를 얻는데 많은 제한을 부과한다는 것을 의미한다. 계면 특성 규명 모델을 통해 얻어진 계면의 두께와 물성을 이용하여 나노 입자의 다양한 배열상태를 가진 나노복합재의 물성을 파악하는데 이용할 수 있다.

## 2.2 나노 입자 군집체를 포함한 단위 구조 모델링

본 연구에서는 구 형태의 탄화규소가 폴리프로필렌 기지에 강화재로 첨가된 나노복합재를 다루었다. 2.1절에서 언급한 멀티스케일 브릿징 기법을 통해 결정된 계면의 물성과 두께를 연속체 유한요소 모델에 적용하였다. 해당 모델은 기지, 계면, 입자 총 3가지의 상으로 구성되며 나노 입자의 체적 분율과 반지름은 각각 3%와 9 Å로 설정하였다. 그리고 나노 입자 주변의 계면은 8.1 Å로 설정되었다. 한 군집체 내에 존재하는 나노 입자들 사이의 거리는 1.8 Å이 되도록 설정하였다[13]. 탄화규소 나노 입자의 기계적 물성(영률 : 451.6 GPa, 포아송비 : 0.237)과 폴리프로필렌 기지의 기계 물성(영률 : 1.68 GPa, 포아송비 : 0.424)은 유한 요소 모델에서 입자와 기지 상이 가지는 물성으로 사용되었다. 계면 상의 물성은 Fig. 1에 따라 계면의 겹침 정도에 의거하여 결정된 값을 사용하였다. 단위 구조 내의 나노 입자들의 위치 정보는 In-house 코드를 통해 무작위성이 보장된 상태로 얻을 수 있었다. Fig. 2에서 In-house 코드를 통해 생성된 나노 입자들의 다양한 배열상태를 확인할 수 있다. CAD 모델링을 위하여, 얻어진 나노 입자들의 위치 정보는 상용프로그램 Digimat[17]에 입력되었다. 생성된 CAD 모델은 유한요소 해석을 위해 상용프로그램 ABAQUS[18]으로 옮겨져서 2<sup>nd</sup> order tetrahedral 요소로 메쉬 형성과 작업이 이루어졌다. Fig. 2는 나노 입자 군집체를 포함한 단위 구조 모델링의 예시이다. 이러한 단위 구조가 반복적으로 배열되는 주기경계조건을 모든 방향으로 부여하였다.

제작된 단위 구조 모델에서 계면의 부피와 겹침 정도를

파악하여, 계면 물성 저하를 반영하였다. 한 군집체를 형성한 나노 입자들의 계면이 물성이 동일하도록 설정하였으며, 군집체 간의 계면 물성이 서로 독립적으로 설정되었다. ABAQUS solver를 이용한 균질화를 통해 최종적으로 해당 단위 구조로 이루어진 나노복합재의 균질화된 물성을 얻을 수 있었다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 다양한 군집상황에 대한 매개변수 연구

폴리프로필렌 기지 내 탄화규소 나노 입자들의 군집현상이 발생하였을 때, 나노복합재의 기계적 거동에 영향을 미치는 주요 요인들을 규명하기 위하여 다양한 군집 상황에 대한 매개변수 연구를 진행하였다. 먼저, 동일한 40개의 나노 입자가 단위 구조 내에서 구성하는 군집체의 개수를 변경해가며 해석을 진행하였다. 한 군집에 속해 있는 나노 입자의 수는 전체 나노 입자의 수를 군집의 개수로 나눈 값이다. Fig. 3에 군집체의 개수가 나노복합재의 기계적 물성에 미치는 영향이 나타나있다. 비교를 위해 나노 입자간 거리가 충분하여, 계면 간 겹침이 발생하지 않고 계면 물성 하락이 발생하지 않는 이상적인 계면 효과가 발생하였을 경우의 물성도 Fig. 3에 나타내었다. 단위 구조 내의 모든 나

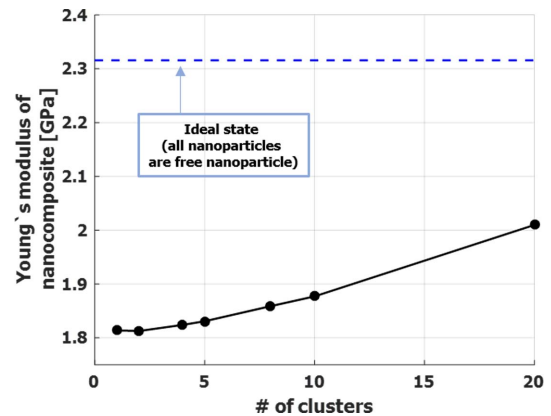


Fig. 3. Young's modulus of nanocomposites verse the number of clusters for 40 nanoparticles

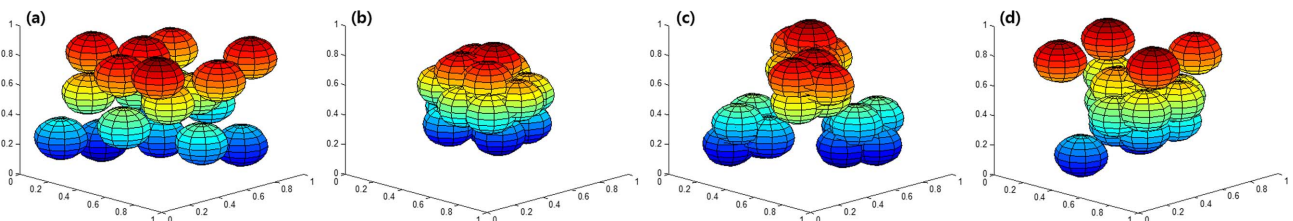
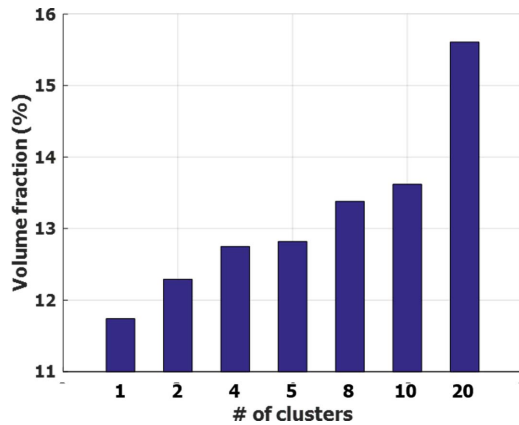
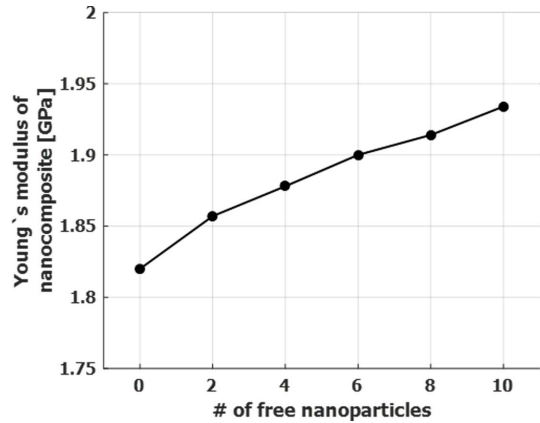


Fig. 2. Various nanoparticulate arrangements generated by in-house code for the 20 number of nanoparticles at a fixed volume fraction (3%) and radius (9 Å) of nanoparticles (a) Non-cluster (b) Single cluster (c) Some clusters (d) Single cluster and some free nanoparticles. Here, configurations show the only interphase zone

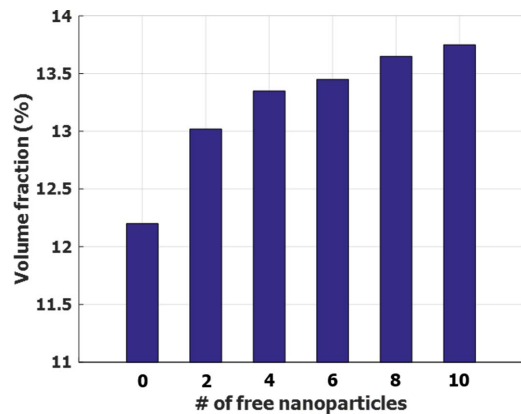


**Fig. 4.** Volume fraction of percolated interphase zone verse the number of clusters for 40 nanoparticles

노 입자들이 군집체를 형성하였을 때는 형성된 군집의 개수가 많을수록 얻을 수 있는 물성 향상 정도가 증가하였다. 이는 나노 입자가 큰 군집체를 형성할수록, 계면간 겹침이 많이 발생하여 계면 물성의 하락을 이끌고 오기 때문이다. Fig. 4에서 군집체의 개수가 적어질수록 단위 구조 내에서 계면이 차지하는 부피가 감소한다는 것을 알 수 있다. 단위 구조내의 나노 입자들의 상태가 계면의 겹침이 발생하지 않는 자유 나노 입자상태라면, 계면이 가지는 체적 분율은 17.3%이다. 모든 나노 입자들이 한 개의 군집체를 형성하게 되면 계면의 체적 분율은 이상적인 상태에 비해 30% 가량 감소한다. 이는 곧 계면의 겹침이 많이 발생했음을 의미하고, 이 때 계면의 물성은 1.73 GPa(Fig. 1)로 상당한 물성 저하가 발생함을 알 수 있다. 군집체의 수가 20개 일 때 계면 체적 분율의 급격한 증가가 관찰되는데, 이는 나노 입자 2개로 이루어진 군집체는 계면의 겹침 정도가 다른 군집체들에 비해 적기 때문이다. 두 번째로 자유 나노 입자의 존재가 나노복합재의 기계적 물성에 미치는 영향을 파악하기 위한 연구를 진행하였다. 단위 구조 내에 3개의 군집체(각각 5, 10, 15개의 입자)가 존재하는 경우 자유 나노 입자의 수를 증가시켜가며 해석을 진행하였다. Fig. 5에서 자유 나노 입자의 수가 증가할수록, 나노복합재의 물성이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 자유 나노 입자가 나노복합재의 물성 향상에 많은 영향을 미친다는 것을 의미한다. Fig. 6에는 추가된 자유 나노 입자 수에 따른 계면의 체적 분율이 나타나 있다. 단위 구조 내에 자유 나노 입자가 새로이 추가되었을 때 계면의 체적 분율이 급격히 증가하였다가 이후엔 점진적으로 증가하는 모습이 관찰되었다. 관찰된 급격한 증가는 계면 겹침이 발생하지 않은 자유 나노 입자가 갑자기 단위 구조 내에 생긴 탓이다. Fig. 4과 비교하였을 때, 상대적으로 적은 계면 체적 분율 상승에도 불구하고, 비슷한 물성 상승 효과를 보여주는 것을 알 수 있다. 이는 자유 나노 입자의 계면의 물성은 6.56 GPa이기 때



**Fig. 5.** Young's modulus of nanocomposites verse the number of free nanoparticles when 30 nanoparticles form uniform 3 clusters



**Fig. 6.** Volume fraction of percolated interphase zone verse the number of free nanoparticles when 30 nanoparticles form uniform 3 clusters

문에 겹침이 발생한 계면에 비해 나노복합재에 더 큰 영향을 미치기 때문이다. 또한, 군집체의 구성 조합에 관한 연구도 진행을 하였다. 30개의 나노 입자들이 단위 구조 내에 3개의 군집체를 형성할 때, 각 군집체에 속하는 입자의 수를 변경해가며 해석을 진행하였다. 해석 결과, 자유 입자의 존재에 상관없이 각 경우 간의 나노복합재의 기계적 물성은 큰 차이가 보이지 않았다.

### 3.2 군집밀도 정의

다양한 군집 상황에 대한 매개변수 연구 결과, 군집체의 구성 조합보다는 군집체의 개수와 자유 입자의 존재가 고분자 나노복합재의 기계적 거동에 영향을 미치는 주요한 요인임을 확인하였다. 이러한 정보를 포괄적으로 포함하며 대표체적요소 내의 나노 입자들의 군집 정도를 나타낼 수 있는 지표가 요구되었다. Wemhoff는 나노 입자의 군집 정도가 복합재의 열전도도에 미치는 영향을 파악하기 위해



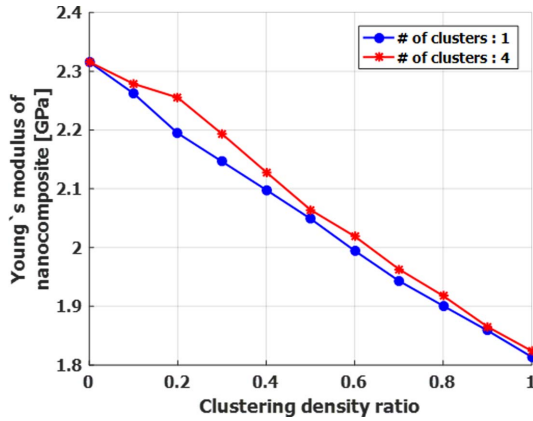


Fig. 7. Young's modulus of nanocomposites verse reference index with the number of clusters

식 (2)와 같이 군집밀도비(clustering density ratio)를 정의하였다[19].

$$\text{Clustering density ratio (K)} = \frac{f_s}{f_0} \quad (2)$$

여기서  $f_s, f_0$ 은 각각 군집체 내의 존재하는 입자의 체적 분율과 전체 입자의 체적 분율을 나타낸다. Fig. 7에는 동일한 40개의 나노 입자들 중 일부가 군집을 형성하였을 때 식 (2)에서 정의된 군집밀도비에 따른 나노복합재의 물성변화가 나타나있다. 이 때, 군집체의 개수는 1개와 4개인 경우로 설정하였다. Fig. 7에서 자유 나노 입자의 수가 늘어나, 군집을 형성하고 있는 나노 입자의 수가 줄어들수록 나노복합재의 강성을 증가한다는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 같은 군집밀도비 상황에서 군집체의 개수에 따라 나노복합재의 강성 차이가 존재한다. 이는 군집체 마다 독립적인 계면의 특성을 반영하지 못하기 때문이다. 수십 개의 군집체가 존재할 정도로 많은 나노 입자를 포함하고 있는 단위구조의 경우 더 큰 편차가 나타날 것이다. 따라서 Wemhoff에 의해 제안된 군집밀도비[19]는 다양한 군집 상황이 반영하기에는 많은 한계가 있다. 본 연구에서는 나노복합재 내 나노 입자들의 다양한 군집현상을 반영할 수 있는 군집밀도를 새로이 정의하였다. 매개변수 연구결과를 반영하여, 2개 이상의 나노 입자들로 구성된 군집체 계면의 체적 분율과, 자유 나노 입자 계면의 체적 분율을 변수로 식 (3)과 같이 나타내었다.

$$\text{Clustering density (g)} = \frac{1}{A} \left( 1 - \frac{f_p + \Sigma f_c}{f_{\max}} \right) \quad (3)$$

여기서  $f_p, f_c, f_{\max}$  각각 자유 나노 입자의 계면 체적분율, 군집체의 계면 체적분율, 계면이 가질 수 있는 체적 분율의 최대값을 의미한다. A는 normalization factor로서, 새로이 정의된 군집밀도가 0과 1 사이의 범위 가지도록 만들어 주며

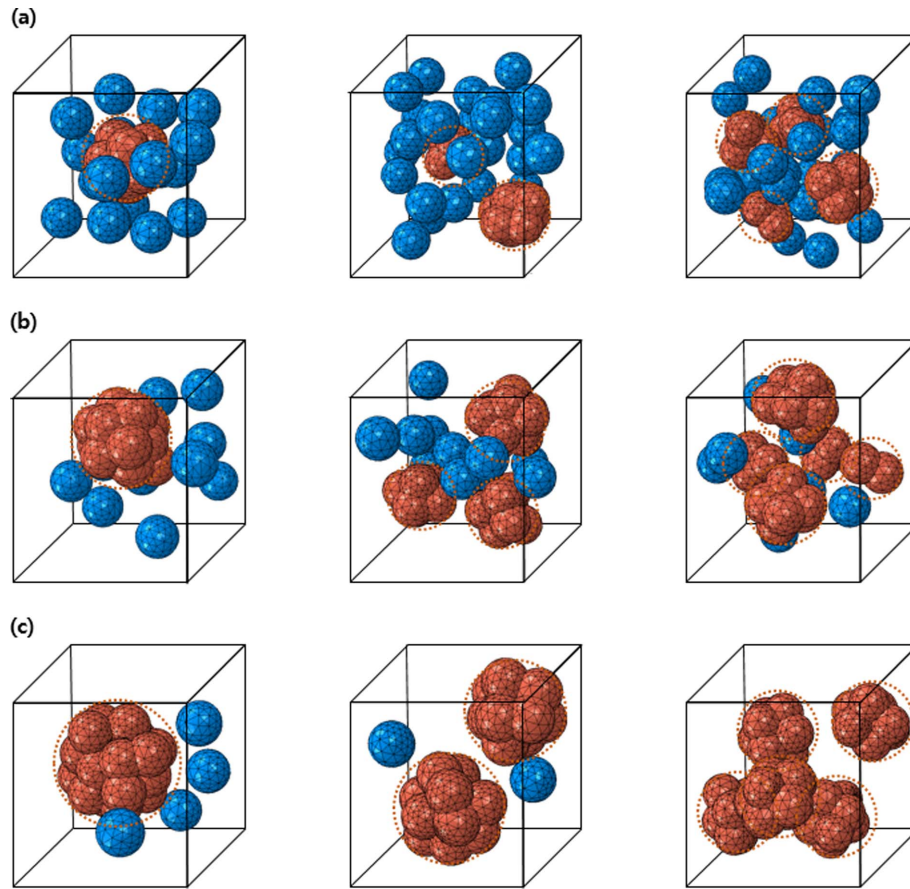
아래와 같이 나타낸다.

$$A = \left( 1 - \frac{f_c^{50}}{f_{\max}} \right)^{-1} \quad (4)$$

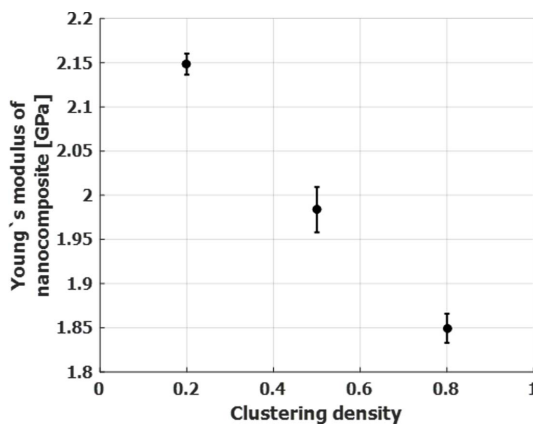
여기서  $f_c^{50}$ 은 단위 구조 내의 50개 나노 입자 모두가 한 개의 군집체를 형성하였을 때의 계면의 체적 분율을 의미한다. 새로이 정의된 군집밀도의 값이 0인 경우 단위 구조 내의 모든 나노 입자들이 자유 나노 입자 상태로 배열되어 있음을 나타낸다. 그리고 정의된 군집밀도의 값이 점점 커질수록 단위 구조 내의 군집 현상이 심화되고 있음을 의미한다. 최종적으로 그 값이 1인 경우 단위 구조 내의 모든 나노 입자들이 한 개의 군집을 형성하였음을 의미한다. 따라서 g 값이 0에서부터 증가할수록 더 많은 나노 입자들이 군집체에 포함되게 되고 전체 군집체의 개수는 1개로 가까워지게 된다. 다음 절에서는 본 연구에서 새로이 정의된 군집밀도와 고분자 나노복합재의 탄성 거동 간의 상관관계를 파악하고, 이를 이용하여 단위 구조 내의 입자들의 위치와 같은 기하학적인 정보만을 가지고 전체 나노복합재의 기계적 거동을 예측하고자 한다.

### 3.3 나노복합재 기계적 거동 예측

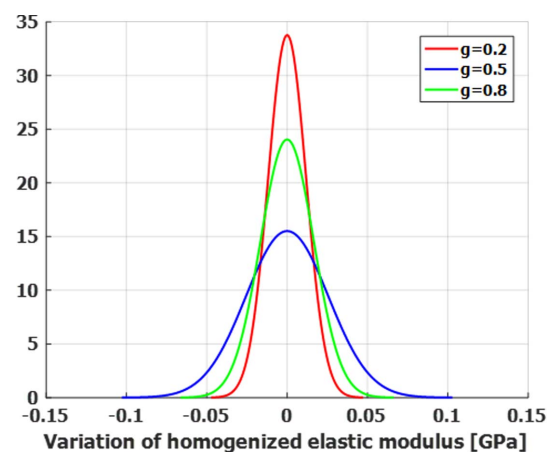
앞선 결과들을 통해, 나노 입자들의 군집현상이 계면 효과를 감소시켜 고분자 나노복합재의 물성향상에 나쁜 영향을 미친다는 것을 파악하였다. 단위 구조 내의 나노 입자들의 군집 정도를 정량적으로 나타낼 수 있는 새로이 정의된 군집밀도를 이용하여, 나노 입자의 군집 정도에 따라 영향 받는 나노복합재의 기계적 물성을 파악하고 상관관계를 찾고자 하였다. 그에 앞서, 거의 흡사한 군집밀도의 값을 가질 때 다양한 군집상황을 파악하고 그에 따른 나노복합재의 탄성계수를 분포를 확인하였다. Fig. 8에는 흡사한 군집밀도의 값을 가지는 다양한 단위 구조의 예시들이 나와 있다. Fig. 8(a)에는  $g \approx 0.2$ 인 다양한 군집 상황이 나타나 있다.  $g \approx 0.5, 0.8$ 인 값을 가지는 단위 구조들의 예시들은 각각 Fig. 8(b)와 Fig. 8(c)에 나타나있다. Fig. 8에서 확인할 수 있듯이, 거의 동일한 군집밀도의 값을 가지더라도 군집체를 이루는 입자의 수나, 군집체의 개수에서 차이를 보일 수 있다. 통계학적 접근을 위해 나노 입자의 군집 정도가 0.2, 0.5, 0.8와 거의 흡사한 단위 구조를 각각 30개씩 모델링하였다. 모델링한 단위 구조에 대한 해석을 통해, 거의 동일한 나노 입자 군집밀도를 가지는 나노복합재의 기계적 물성의 범위와 분포를 파악하였다. 군집밀도가 0.2, 0.5, 0.8인 나노복합재의 탄성계수의 범위가 Fig. 9에 나타나 있다. 나노 입자의 군집밀도가 0.5일 때, 나노복합재의 탄성계수가 가지는 범위가 가장 넓다는 것을 확인할 수 있다. 이는 해당 군집밀도를 가지는 나노 입자의 배열이 가장 다양하게 만들어질 수 있기 때문이다.  $g \approx 0.2$ 이거나 0.5인 상황은 나노 입자들이 주로 자유 입자 상태이거나 대부분 군



**Fig. 8.** Unit cells where nanoparticles form various agglomerations at a fixed volume fraction (3%) and radius (9 Å) of nanoparticles (a) The value of clustering density  $\cong 0.2$  (b) The value of clustering density  $\cong 0.5$  (c) The value of clustering density  $\cong 0.8$ . Here, configurations show the only interphase zone



**Fig. 9.** Average and standard deviation of Young's modulus of nanocomposites verse newly proposed clustering density



**Fig. 10.** Normal distribution of the homogenization results at a fixed volume fraction (3%) and radius (9 Å) of nanoparticles

집체에 포함된 상태이기에, 기하학적인 구조가 한정적이다. 그럼에도 불구하고, 데이터들 간의 나노복합재의 물성 차이는 세 지점 모두 크지 않다. 나노 입자의 배열이 가장 다양한 상황에서도 표준편차는 3% 이내이다. 이를 통해, 비

슷한 군집 정도를 보이는 나노복합재들 간의 탄성 거동은 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 또한, 나노 입자의 기하학적인 정보를 토대로 결정할 수 있는 군집밀도가 고분자

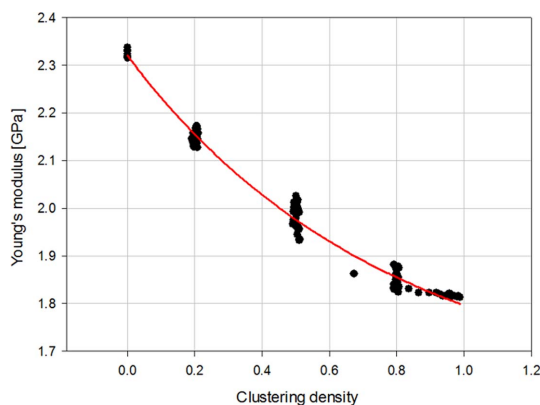
나노복합재의 기계적 물성을 예측하는 척도가 될 수 있다. Fig. 10에는 세 지점에서의 표준정규분포가 나타나 있다. 이 때 평균이  $x$ 축의 0에 위치하도록 조정하여, 분포의 범위를 비교할 수 있다.  $g \approx 0.5$ 인 상황에서 나노 입자의 군집 상황이 가장 다양하기 때문에 가장 넓은 분포표를 가지게 된다. 추가적으로 단위 구조 내의 나노 입자들이 모두 자유 입자 상태이거나, 한 개의 군집체를 형성한 상황에 대해 균질화 해석을 진행하였다. 이러한 균질화 결과들을 토대로 나노복합재의 탄성계수를 예측할 수 있는 fitting 곡선을 생성하였다. 나노복합재의 탄성계수는 나노 입자의 군집밀도에 대한 함수로서, 식 (5)와 같이 나타난다.

$$E_{comp} = \alpha e^{(-\beta \cdot g)} + \gamma \quad (5)$$

여기서 각 계수들의 값은 Table 1에 나타내었다. 균질화 해석 결과들과 fitting curve는 Fig. 11에 나타내었다. 나노 입자의 군집현상이 발생하지 않았을 때, 가장 이상적인 나노복합재의 물성 상승을 확인할 수 있었다. 이는 고분자만으로 이루어진 재료의 기계적 물성을 약 40% 증가시킨다. 그러나 나노 입자간의 인력으로 인해 제작과정 중 필연적으로 발생하는 나노 입자의 군집현상에 의해 계면효과는 점차 감소한다. 최종적으로 군집밀도의 값이 1에 가까워졌을 때는 약 10% 수준의 물성 상승밖에 얻을 수 없다. 나노 입자의 체적 분율이 3%일 때 나노복합재 기계적 물성이 1.81-2.33 GPa 범위를 가진다는 것을 파악할 수 있었다. 또한, 식 (5)를 이용하면 나노 입자들의 기하학적인 정보만을 토대로 나노복합재의 기계적 물성을 손쉽게 예측할 수 있다. 이는 균질화해석에 필요한 시간과 비용을 최소화할 수 있다는 점에서 의의가 있다. 해당 접근의 타당성을 검증하기 위

**Table 1.** Parameters used in elastic modulus of nanocomposites

$\alpha$ (GPa)	$\beta$	$\gamma$ (GPa)
0.7203	1.2994	1.6001



**Fig. 11.** Homogenization results and fitting curve for Young's modulus of nanocomposites

**Table 2.** Verification of proposed approach for the mechanical behavior of nanocomposites

Example id	Clustering density	Homogenization Result (GPa)	Proposed (GPa)	Error (%)
1	0.1203	2.2103	2.2162	0.27
2	0.2468	2.1001	2.1228	1.08
3	0.4487	2.0490	2.0020	2.29
4	0.7125	1.8841	1.8855	0.07
5	0.8551	1.8539	1.8372	0.89

하여, 임의의 단위 구조에 다섯 가지에 대해 균질화 해석을 한 결과와 비교하였다. Table 2에 단위 구조 내의 나노 입자들의 배열 정보, 균질화 해석을 통해 얻은 결과, 식 (5)를 통해 얻은 결과를 나타내었다. 균질화 해석을 통해 얻은 결과와 군집밀도를 식 (5)에 대입하여 얻은 결과는 거의 차이가 없었다. 이를 통해 나노 입자 군집밀도만으로 별도의 해석 과정 없이, 고분자 나노복합재의 기계적 물성을 효과적으로 예측할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 탄화구소 나노 입자가 폴리프로필렌 기지 내에서 군집을 형성함에 따라 영향 받는 나노복합재의 기계적 물성을 파악하였다. 나노 입자의 군집현상에 의해 계면효과가 감소하여 최종적으로 나노복합재의 기계적 물성 상승이 억제된다. 이어서 나노 입자의 군집정도를 나타낼 수 있는 군집밀도를 새로이 정의하여, 이를 통해 나노복합재의 기계적 물성을 효과적으로 예측할 수 있다. 본 연구에서 제시한 해석 방법을 타 재료나, 체적 분율 상황에 대해 확장할 수 있다. 향후에는 점탄성 영역이나 소성영역과 같은 비선형 연구에도 확장시켜 진행할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No.2012-R1A3A2048841).

#### REFERENCES

1. Ajayan, P. M., Schadler, L.S., Giannaris, C., and Rubio, A., "Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness," *Advanced Materials*, Vol. 12, No. 10, 2000, pp. 750-753.
2. Zheng, Y., Zheng, Y., and Ning R., "Effects of Nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the Performance of Nanocomposites," *Materials Letters*, Vol. 57, No. 19, 2003, pp. 2940-2944.

3. Nan, C.W., Liu, G., Lin, Y., and Li, M., "Interface Effect on Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites," *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 16, 2004, Id. 3549.
4. Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T.S., and Krishnamurthy, "Electrical Conductivity of a Single Electrospun Fiber of Poly(methyl methacrylate) and Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites," *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 2006, 143114.
5. Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York, USA, 2007.
6. Vaisman, L., Wagner, H.D., and Marom, G. "The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 128-130, 2006, pp. 37-46.
7. Liu, J., Gao, Y., Cao, D., Zhang, L., and Guo, Z., "Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insight from Molecular Dynamics Simulation," *Langmuir*, Vol. 27, No. 12, 2011, pp. 7926-7933.
8. Reynaud, E., Jouen, T., Gauthier, C., Vigier, G., and Varlet, J. "Nanofillers in Polymeric Matrix: A Study on Silica Reinforced PA6," *Polymer*, Vol. 42, No. 21, 2001, pp. 8759-8768.
9. Yang, Q.-S., He, X.-Q., Liu, X., Leng, F.-F., and Mai, Y.-W., "The Effective Properties and Local Aggregation Effect of CNT/SMP Composites," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 1, 2012, pp. 33-38.
10. Thakre, P.R., Bisrat, Y., and Lagoudas, D.C., "Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, No.1, 2010, pp. 191-202.
11. Shin, H., Yang, S., Choi, J., Chang, S., and Cho, M., "Effect of Interphase Percolation on Mechanical Behavior of Nanoparticle-reinforced Polymer Nanocomposites with Filler Agglomeration: A Multiscale Approach," *Chemical Physics Letters*, Vol. 635, 2015, pp. 80-85.
12. Shin, H., Baek, K., Han, J.-G., and Cho, M., "Homogenization Analysis of Polymeric Nanocomposites Containing Nanoparticulate Clusters," *Composites Science and Technology*, Vol. 138, 2017, pp. 217-224.
13. Accelrys Inc., San Diego, <http://www.accelrys.com/>
14. MSC Software Inc., California, <http://www.mssoftware.com/>
15. Odegard, G.M., Clancy, T.C., and Gates, T.S., "Modeling of the Mechanical Properties of Nanoparticle/polymer Composites," *Polymer*, Vol. 46, No. 2, 2005, pp. 553-562.
16. Yang, S., and Cho, M., "Scale Bridging Method to Characterize Mechanical Properties of Nanoparticle/polymer Nanocomposites," *Applied Physics Letters*, Vol. 93, 2008, 043111.
17. DIGIMAT, Software Platform for Nonlinear Multi-scale Modeling of Composite Materials and Structures, Belgium and Luxembourg: e-Xstream Engineering, 2009. Available from: [www.e-Xstream.com](http://www.e-Xstream.com)
18. ABAQUS/CAE, version 6.12, 2012.
19. Wemhoff, A.P., and Webb, A.J., "Investigation of Nanoparticle Agglomeration on the Effective Thermal Conductivity of a Composites Material," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 97, 2016, pp. 432-438.