

고속 충격에 의한 고분자의 변형 분석: The Laser-Induced Projectile Impact Test (LIPIT)

Analysis of Polymer Deformation Induced by High Velocity Impact:
The Laser-Induced Projectile Impact Test (LIPIT)

서명균 · 전석진 | Myeong-Kyun Seo · Seog-Jin Jeon

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology
61 Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Korea
E-mail: sjeon@kumoh.ac.kr

1. 서론

제품의 설계 및 제작에 있어 구성 소재의 기계적 물성 측정 및 예측은 필수적이다. 이를 위해 사용되는 가장 대표적인 방법은 인장시험(tensile test)으로서, 응력에 대한 소재의 변형정도 또는 변형률에 대한 응력 변화를 응력-변형률 곡선의 형태로 나타내어 이 곡선으로부터 탄성계수와 인장강도 등 기계적 물성을 측정한다. 더불어 나노인덴테이션은 박막 등 두께가 얇은 시편의 표면 특성이나 소재의 국부적 특성을 분석할 수 있는 방법으로서 인장시험으로 시험하기 어려운 미시적인 스케일에서 기계적 물성 측정을 가능하게 하였다. 이러한 거시적인 그리고 미시적인 스케일에서의 기계적 물성 분석법의 발달은 소재의 기계적 물성에 대한 이해의 폭을 넓히는데 많은 기여를 해왔다. 하지만 이러한 측정 방법들은 준정적상태(quasistatic state)의 물성을 측정하는 데에 초점이 맞추어져 있어서 때로는 보다 실제 상황에 가까운 고변형율에서의 동적상태(dynamic state)에 대한 정보를 제공하지 못하는 한계가 있다. 예를 들어, 폭발이 발생했을 경우 폭발물의 파편은 매우 작은 크기인 경우에도 인체의 피부에 깊이 침투할 수 있고 이에 의해 생명을 위협할 수 있으나 빠른 변형에 의한 피부 및 체내 장치의 구조변이를 시험하기에는 실험방법상의 어려움이 있다.¹ 적층 가공법(additive manufacturing)의 하나인 콜드 스프레이는 미세한 금속 입자를 초음속으로 분사하여 기존의 물질 위에 추가적인 구조물을 성형하는 방법으로서 차세대 성형법으로 주목받고 있으나 성형 메커니즘의 완전한 이해를 위해서는 고변형율에서의 동적변형에 대한 연구가 요구된다.² 또한, 고분자는 변형률이 증가함에 따라 고무상에서 연성의 플라스틱으로 그리고 취성의 유리상으로 다른 기계적 물성이 관찰된 바 있고,^{3,5} 이의 연장선상에서 보다 높은 변형률의 조건에서는 기존에 알려지지 않은 현상이 관찰될 가능성이 있다. 고변형률에 대한 기계적 물성을 측정할 수 있는 방법으로 거시적 스케일에서는 Kolsky bar 방법 등이 알려져 있고,⁶ 미시적 스케일에서는 레이저 가속입자 충격시험(laser-induced particle impact test, LIPIT) 등이 알려져 있다.⁷⁻¹¹ 특히, LIPIT 시험법은 초음속 영역에서의 가속을 이용하여 최고 $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ 의 변형률을 가할 수 있어 지금까지 개발된 고변형률 시험법 중에 가장 높은 수준의 변형률을 가할 수 있는 방법으로 알려져 있다.¹² 본 총설에서는 LIPIT 시험법에 대해 소개하고자 하고, LIPIT에 의한 고분자의 동적상태에서의 구조변이 및 기계적 물성분석에 대해 소개하고자 한다.

Author



서명균

2019

금오공과대학교 화학소재
융합공학부
고분자공학전공 (학사)
2019-현재
금오공과대학교 고분자
공학과 (석사)



전석진

2002

서강대학교 화학공학과 (학사)
2004
한국과학기술원 생명화학공학과 (석사)
2008
한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)
2008-2012
삼성중합기술원 전문연구원
2012-2014
Rice University (Post-Doc.)
2014-2017
UMass Amherst (Post-Doc.)
2017-현재
금오공과대학교 화학소재융합공학부
고분자공학전공 조교수

2. 본론

2.1 레이저 가속입자 충격시험(LIPIT)

LIPIT 시험법은 레이저로 가속된 균일한 마이크로 크기의 실리카 입자로 시편에 충격을 가하는 실험방법으로서 마이크로 입자 충격시험(micro-particle impact test)이라고도 불리며 2012년 라이스 대학의 Edwin Thomas 그룹에서 개발되었다.⁷ 레이저를 이용해 입자를 가속하는 방법과 가속된 입자의 속도를 측정하는 방법의 예를 그림 1a에 나타내었다.⁸ 3.7 μm 의 구형 실리카 입자가 사용되었고, 입자는 50 nm의 금 박막과 20 μm 의 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)박막이 코팅되어 있는 유리기판 위에 놓여있다. 입자의 위치는 기판 아래에 설치된 모니터링 시스템으로 관찰 가능하며, x-y 스테이지를 이용해 입자가 놓여있는 기판을 이동하여 레이저의 초점이 맞추어져 있는 부분에 입자를 위치할 수 있다.

레이저를 입자에 조사하면, 레이저의 강한 에너지를 흡수한 금 박막이 기화하여 PDMS 박막을 급격하게 팽창시킨다. 이를 구동력으로 입자는 가속되며, 입자의 궤적은 별도의 레이저를 이용하여 일정 시간 간격으로 카메라에 기록한다. 그림 1b에서 보이는 세 개의 입자는 하나의 입자를 세 번의 다른 시간에서 촬영한 것으로 입자의 궤적을 나타내고, 입자간 거리와 시간 간격을 이용하여 입자의 비행속도를 계산할 수 있다. 입자의 비행속도는 레이저 출력 또는 PDMS 박막두께 등의 변수를 통해 제어가능하고 ~ 200 에서 $\sim 1,500$ m/s의 초음속 영역에서 제어가능하다. 가속에 의해 얻어지는 변형률은 단순하게는 가속 속도를 시료의 두께로 나눈 값이 되고, 수십 nm의 박막 시료에 대해서 약 $10^7 \sim 10^8$ s⁻¹ 정도의 값을 갖게 된다.

2.2 시편의 준비

LIPIT 시험법으로 고변형을 시험을 수행하기 위한 시편의 제조방법은 세 가지로 나눌 수 있다. 첫번째로 그림 1a의 Target sample과 같이 박막의 재료를 투과전자현미경용 그리드에 지지체 없이 놓음으로서 가속된 입자가 박막을 관통하면서 발생시키는 변형시험을 수행할 수 있다.^{8,9} 시료를 물 표

면 위에 띄운 후 그리드로 떠내는 방법 등을 이용해 시편을 준비한다. 두 번째는 가속된 입자가 관통하지 않고 시편 내에서 에너지를 잃고 정지하는 과정에서의 변형을 관찰하는 것을 목적으로 한다.^{7,10} 박막의 지지체로 어떤 기판을 사용해도 무방하므로 다양한 코팅 방법을 사용할 수 있다. 세 번째는 입자 자체를 시편으로 사용하는 것으로 가속된 입자가 매우 단단한 기판에 충돌하면서 급격히 에너지를 잃는 과정에 대해 연구하는 것을 목적으로 한다.¹¹ 앞서 소개한 두 시편의 경우 충격을 받는 부분의 변형을 관찰하는 반면 입자를 시편으로 사용한 마지막 경우에는 입자의 내부구조를 관찰한다.

2.3 시편의 분석

2.3.1 유리상 고분자의 분석: 폴리스티렌(Polystyrene, PS)

유리상 고분자인 PS의 박막에 가속된 실리카 마이크로 입자를 관통시킨 후 변형된 박막을 분석하였다. 가속된 입자가 물질을 관통할 경우, 가속된 입자의 운동에너지는 물질에 흡수되어 소실되고 소실된 에너지는 관통 후의 입자의 속도에 반영된다. 예를 들어, 속도가 336 m/s인 3.7 μm 의 입자가 75 nm 두께의 PS 박막을 관통한 경우, 관통 후의 속도는 309 m/s로 줄어들게 된다(그림 2). 그림 2에서 왼쪽 세 개의 포인트는 충돌 전의 궤적을 나타내고 있고, 오른쪽 다섯 개의 포인트는 관통 후의 궤적을 나타내고 있다. 이로부터 운동에너지의 소실량을 계산할 수 있으며, 75 nm 박막의 경우 350 ~ 800 m/s의 속도에 대해 0.3 ~ 2.4 nJ의 운동에너지 소실량을 나타내었다. 가속된 입자의 운동에너지가 3 ~ 17 nJ 임을 감안할 때 PS 박막을 관통하면서 상당히 큰 운동에너지의 흡수가 있었음을 나타낸다.

운동에너지의 변화량을 관통영역의 면적으로 정규화한 비관통에너지(specific penetration energy, E_p^*)로 나타내면, 75 nm 박막을 800 m/s 속도의 입자로 관통한 경우의 E_p^* 는 2.8 MJ/kg로서 기록적으로 높은 값을 나타내었다. 이 값은 기계적 강도가 매우 높은 것으로 알려져 있는 그래핀과 강철에 비해 각 2.2배, 5배 높은 수준이다. 또한 일반적으로 벌크 상태 고분자의 인성은 변형률이 증가할수록 감소하나

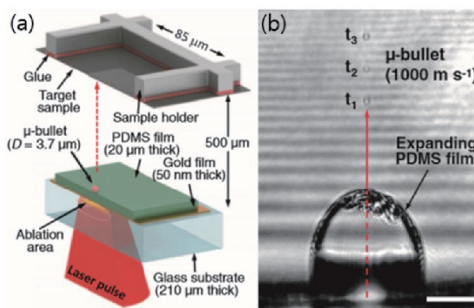


그림 1. (a) LIPIT을 이용한 마이크로 입자 가속의 모식도와 (b) 가속된 입자의 궤적.⁸

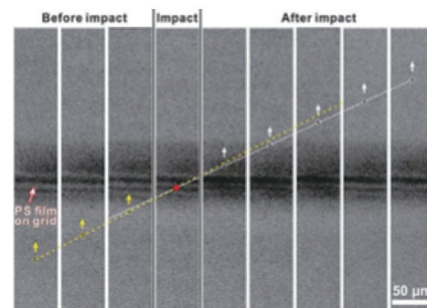


그림 2. 336 m/s로 가속된 3.7 μm 의 실리카 입자가 PS 박막을 관통하는 경우 충돌 전후의 입자의 궤적 변화.⁹

고분자의 박막에서는 그와 반대의 경향이 나온 것도 이례적인 현상이다. 이러한 결과는 고분자의 박막이 고분자의 말단 간 거리와 비슷한 수준 또는 수배 수준으로 얇아지는 경우에 두드러지게 나타난다. 박막의 표면에 위치한 고분자는 내부에 위치한 고분자에 비해 유동성이 매우 높아서 충격에 의해 쉽게 변형하여 온도가 상승하고, 이때 생기는 점성 효과에 의해 에너지의 흡수가 현저히 증가하는 것으로 이해된다.

충분한 엉킴(entanglement)을 가지는 고분자량(267 kg/mol)의 PS와 사슬당 엉킴이 2개 수준인 30 kg/mol의 PS 박막에 대한 관통의 양상은 그림 3에서와 같이 매우 다르게 나타난다. 고분자량 PS의 경우 그림 3a와 같이 관통이 일어나는 동안 박막이 연신되는 ductile한 거동을 나타내지만, 저분자량 PS의 경우에는 그림 3b와 같이 연신없이 파괴되는 취성적 거동을 나타내는 것으로 설명된다. 이러한 거동을 그림 3c에 요약하여 나타내었다.

2.3.2 젤 고분자의 분석: 젤라틴¹⁰

젤라틴은 피부와 유사한 성질을 가지고 있어 피부의 모델 시스템으로 사용되어왔고, 기계적 물성에 관한 연구에서 피부 대체물질로 많이 연구되어왔다. 젤라틴 막에 가속된 실리카 마이크로 입자를 충돌시키면 입자는 충돌 초반 빠른 속도로 침투하다가 곧 에너지를 잃고 일정시간 후 정지하며 그 상태로 방치하면 젤라틴이 원형을 소폭 회복하면서 입자가 침투 반대 방향으로 약간 이동하는 것이 관찰되었다(그림 4).

입자의 가속 속도에 대해서 침투깊이는 비선형적으로 증가하고, 이러한 실험적 결과를 Poncelet 모델로 fitting하면 (그림 5a 실선) strength resistance를 구할 수 있다. 한번의 fitting을 마치면 미지 충돌속도 영역에서의 침투깊이를 예측할 수 있고 이렇게 측정된 strength resistance를 물질간

기계적 강도 비교를 위한 잣대로 이용 가능하다. 젤라틴의 함량이 증가하고 수분 함량이 감소할수록 strength resistance 값은 증가하는데 이러한 경향을 그림 5b에 나타내었다. 이러한 방법은 재료의 가격이 고가이거나 소량의 합성만이 가능할 때, 최소한의 재료를 사용하여 기계적 물성을 측정할 수 있다는 장점을 갖는다.

2.3.3. 유리상/고무상 블록 공중합 고분자 자기조립 구조에 대한 분석⁷

블록 공중합 고분자는 자기조립을 통해 라멜라, 실린더, 스피어 등의 정렬구조를 형성한다. 특히 라멜라 구조는 기관에 수직 또는 수평 배향을 가질 수 있으므로, 이 두 방향으로의 기계적 물성이 다르게 나타날 것임을 짐작할 수 있다. 예를 들어, 라멜라에 가속 마이크로 입자가 침투할 경우, 두 개의 다른 배향방향에 대해 침투깊이는 상이할 것임을 예측할 수 있다. 이러한 효과는 유리상과 고무상의 나노 도메인이 랜덤 배열을 가지는 폴리우레탄에서도 관찰되며 기계적 물성의 차이가 큰 두 도메인의 랜덤 배열이 총알의 침투를 효과적으로 둔화시키는 것으로 알려져 있다. 실험에 사용된 PS와 PDMS 블록 공중합 고분자(PS-*b*-PDMS)의 PS 탄성계수는 PDMS 탄성계수의 약 5,000배에 해당하여, 폴리 우레탄의 유리상과 고무상의 탄성계수 차이와 유사하다.

PS-*b*-PDMS의 라멜라 자기조립 구조에 3.7 μm 의 실리카 마이크로 입자를 1.1 km/s로 가속하여 침투시킨 경우 그림 6과 같이 두 가지 배향방향에 다른 침투깊이를 나타내는 것이 확인되었다. 입자가 수평배향 라멜라에 침투한 경우와 수직배향 라멜라에 침투한 경우를 각각 그림 6a, b에 각각 나타내었다. 입자가 수평배향 라멜라에 침투할 경우 탄성계수가

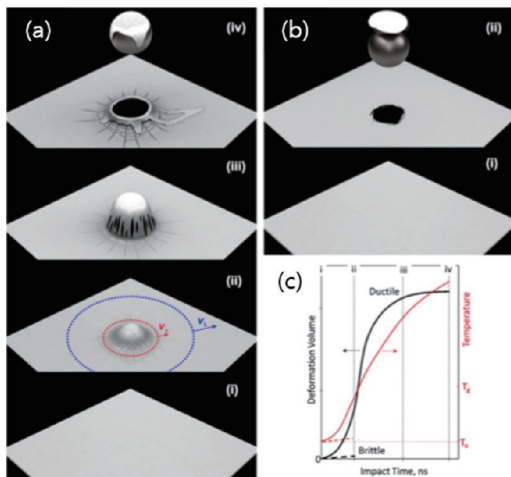


그림 3. (a) 마이크로 입자가 고분자량의 PS 박막을 관통할 경우와 (b) 저분자량의 PS 박막을 관통할 경우의 변형을 나타낸 모식도, (c) 충격을 가한 시간에 대한 변형 부피 변형의 크기를 나타낸 곡선.⁹

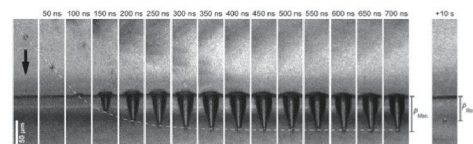


그림 4. 7.38 μm 의 실리카 입자가 10wt%의 젤라틴 막을 1290 m/s의 속도로 침투할 경우의 입자 침투깊이의 궤적.¹⁰

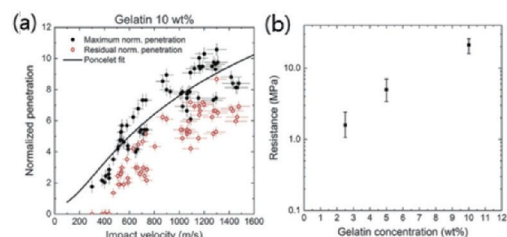


그림 5. (a) 젤라틴 10 wt%인 경우의 충격이 가해진 시간에 대한 정규화된 침투깊이를 나타낸 그래프: 빨간 원은 침투깊이, 빈 원은 소폭 회복후의 침투깊이, 실선은 Poncelet 모델의 fitting 곡선, (b) 젤라틴의 질량 농도에 대해 strength resistance 변화를 나타낸 곡선.¹⁰

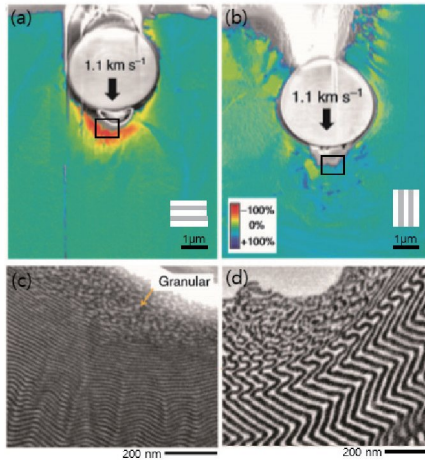


그림 6. (a) 3.7 μ m의 실리카 입자가 PS-*b*-PDMS의 수평배향 자기조립 구조와 (b) 수직배향 자기조립 구조에 1.1 km/s의 속도로 침투할 때 주기 변화를 색으로 나타낸 그림, (c) (a)의 네모 박스 부분의 확대 SEM 이미지, (d) (b)의 네모 박스 부분의 확대 SEM 이미지.⁷

다른 두 고분자인 PS와 PDMS를 교대로 만나게 되고 이 경우의 침투깊이는 4.2 μ m로서 수직배향 라멜라에 대한 침투깊이인 6.1 μ m보다 짧은 것으로 나타났다. 이것은 수평배향 라멜라의 교대구조가 폴리우레탄의 나노구조에 의한 방탄효과와 같이 운동에너지를 효율적으로 흡수할 수 있는 구조임을 나타낸다.

입자가 침투하면서 블록 공중합 고분자는 급격한 변형을 겪게 되는데 가장 뚜렷한 변화는 주기의 변화에서 관찰된다. 그림 6a, b의 배경색은 주기의 변화를 색으로 나타낸 것으로 색이 없는 부분은 공동을 형성하였거나 그레놀 구조 또는 단일상 구조를 형성한 경우이다. 수평배향 라멜라에 대해서는 주기의 큰 변화가 관찰되며 충격면 주위로 넓게 그레놀 구조가 관찰된 반면(그림 6c), 수직배향 라멜라에서는 주기의 뚜렷한 변화 및 그레놀 또는 단일상 구조가 거의 관찰되지 않았다(그림 6d).

그레놀 및 단일상 구조가 형성되는 원인은 충격에너지 흡수에 의해 유리전이온도 이상으로 온도상승에 의한 고분자의 유동성 증가와 기가 파스칼 이상의 급격한 압력 증가가 동반되어 일어난 것으로 이해할 수 있고, 이들 상의 형성과정을 그림 7에 나타내었다. 수평배향 라멜라의 경우 입자의 충돌 초기에는 라멜라의 간격만 감소하지만 온도 상승에 의해 고분자에 충분한 유동성이 가해진 상태에서의 급격한 압력 증가는 도메인 분절 및 그레놀 구조 형성의 원인이 되고 추가적인 압력 증가는 모든 도메인을 완전히 분절하여 균일하게 섞인 상태로 만들게 된다.

3. 결론

본 총설에서는 LIPIT 시험법을 이용한 유리상 및 젤 고분자, 그리고 유리상과 고무상으로 이루어진 블록공중합 고분자 자기조립 구조의 초음속 충격에 의한 변형 및 기계적 물

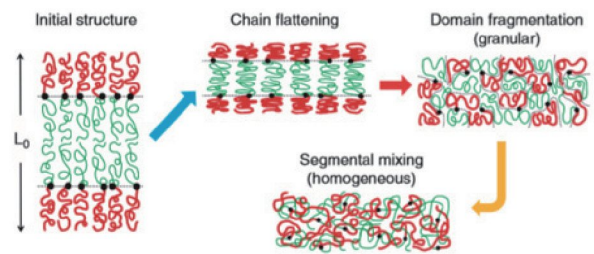


그림 7. 입자의 충돌에 의해 나타나는 수평배향 라멜라 구조의 주기 감소와 그레놀 구조 및 균일상 구조로의 전이를 나타내는 모식도.⁷

성 분석에 대해 각각 소개하였다. 이러한 시험법의 장점은 매우 적은 양의 시료만으로 시험이 가능하여 고가 또는 소량 시료에 대한 기계적 물성 분석이 가능하다는 점이다. 또한 매우 빠른 속도의 충격은 기존의 기계적 물성 측정 장비에서 제공하지 못하는 매우 높은 변형률 영역에서의 시험을 가능하게 하여 기존의 방법으로 연구되지 못했던 극한 영역에서의 기계적 물성 시험을 가능하게 하고 또한 극한 물성을 가지는 새로운 재료의 설계 또는 새로운 나노구조의 설계를 가능하게 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. A. Centeno, D. A. Rogers, G. B. Van der Voet, E. Fomero, L. Zhang, F. G. Mullick, G. D. Chapman, A. O. Olabisi, D. J. Wagner, A. Stojadinovic, and B. K. Potter, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **11**, 1261 (2014).
2. A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, and M. Dao, *Surf. Eng.*, **30**, 369 (2014).
3. P. J. Rae and E. N. Brown, *Polymer*, **46**, 8128 (2005).
4. E. Brown, C. Trujillo, G. III Gray, P. Rae, and N. Bourne, *J. Appl. Phys.*, **101**, 024916 (2007).
5. N. Bourne, E. Brown, J. Millett, and G. III Gray, *J. Appl. Phys.*, **103**, 074902 (2008).
6. C. R. Siviour and J. L. Jordan, *J. Dynamic Behavior Mater.*, **2**, 15 (2016).
7. J.-H. Lee, D. Veyssset, J. P. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. A. Nelson, and E. L. Thomas, *Nat. Commun.*, **3**, 1164 (2012).
8. J.-H. Lee, P. E. Loya, J. Lou, and E. L. Thomas, *Science*, **346**, 1092 (2014).
9. D. Veyssset, S. E. Kooi, A. A. Maznev, S. Tang, A. S. Mijailovic, Y. J. Yang, K. Geiser, K. J. Van Vilet, B. D. Olsen, and K. A. Nelson, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **86**, 71 (2018).
10. J. Hyon, O. Lawal, O. Fried, R. Thevamaran, S. Yazdi, M. Zhou, D. Veyssset, S. E. Kooi, Y. Jiao, M.-S. Hsiao, J. Streit, R. A. Vaia, and E. L. Thomas, *Mater. Today*, **21**, 817 (2018).
11. R. Thevamaran, O. Lawal, S. Yazdi, S.-J. Jeon, J.-H. Lee, and E. L. Thomas, *Science*, **354**, 312 (2016).
12. H. Kuhn and D. Medlin, *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, Ohio, 2000.