

분자동역학 시뮬레이션을 이용한 CNT/에폭시 복합재의 열기계적 거동 예측

최희길* · 정하나* · 유재상*[†] · 신의섭**

Prediction of Thermo-mechanical Behavior for CNT/epoxy Composites Using Molecular Dynamics Simulation

Hoi Kil Choi*, Hana Jung*, Jaesang Yu*[†], Eui Sup Shin**

ABSTRACT: In this paper, molecular dynamics (MD) simulation was carried to predict thermo-mechanical behaviors for carbon nanotube (CNT) reinforced epoxy composites and to analyze the trends. Total of six models having the volume fractions of CNT from 0 to 25% in epoxy were constructed. To predict thermal behaviors, temperature was increased constantly from 300 to 600 K, and the glass transition temperature (T_g) and coefficient of thermal expansion (CTE) analyzed using the relationship between temperature and specific volume. The elastic moduli that represented to the mechanical behaviors were also predicted by constant strain. Additionally, the effects of functionalization of CNT on mechanical behaviors of composite were analyzed. Models were constructed to represent CNTs functionalized by nitrogen doping and COOH groups, and interfacial behaviors and elastic moduli were analyzed. Results showed that the agglomerations of CNTs in epoxy cause by perturbations of thermo-mechanical behaviors, and the functionalization of CNTs improved the interfacial response as well as mechanical properties.

초 록: 본 논문에서는 CNT강화 에폭시 복합재의 열기계적 거동을 예측하고 그 경향을 분석하기 위해 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 해석을 수행하였다. 에폭시 내부 CNT의 체적비율을 0~25%까지 총 6개의 모형을 구성하였다. 열적 거동을 보기 위해 300~600 K까지 일정하게 온도를 상승시켰으며, 온도와 비체적 관계를 이용하여 유리전이 온도와 열팽창 계수를 산출하였다. 또한 일정 변형도 하중을 통해 탄성 계수를 산출하여 기계적 거동을 예측하였다. 추가적으로 CNT의 표면처리에 따른 기계적 거동을 분석하였다. 질소 도핑 및 COOH, OH 그룹을 처리한 3개의 모형을 구성하였으며, 각 모형의 탄성 계수 및 경계면 거동에 대한 해석을 수행하였다. 이를 통해 에폭시 내부 CNT의 응집은 열기계적 거동에 교란을 가지고 올 수 있으며, 표면처리는 복합재의 기계적 물성뿐만 아니라 경계면 특성까지도 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Key Words: 분자동역학(Molecular dynamics simulation), 나노복합재료(Nano-composite), 열-기계적 특성(Thermo-mechanical behaviors), 기능화(Functionalization)

Received 15 September 2015, received in revised form 26 October 2015, accepted 27 October 2015

*Carbon Convergence Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea

*[†]Carbon Convergence Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea,
Corresponding author (E-mail: jamesyu@kist.re.kr)

**Department of Aerospace Engineering, Chonbuk National University, Korea

1. 서론

복합재료는 과거에는 항공우주 분야에 국한되어 사용되었으나 현재는 자동차, 레저, 생활용품 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이러한 수요에 따라 점점 더 좋은 품질 및 특성을 가진 복합재료의 개발이 진행되고 있다. 일반적으로 복합재료의 성능은 구성 재료인 강화재에 의존적이다. 이는 강화재가 기지재에 비해 높은 비강성 및 비강도를 갖고 열과 전기 전도성이 우수하기 때문이다. 또한 어떤 분야든 복합재료는 낮은 무게가 요구되기 때문에 탄소 재료들이 선호된다. 탄소 강화재는 분자 구성 및 배열, 가공 방법 등에 따라 다양한 형태로 구성 가능하며, 그 크기가 작으면 작을수록 불순물 함유가 적어지기 때문에 탄소 재료가 가질 수 있는 본래의 특성들을 끌어낼 수 있다[1]. 현재 가장 많이 연구되고 있는 나노 크기의 탄소 재료 들로써 CNT, 그래핀 등이 대표적이다. 그 중에서도 CNT는 섬유와 유사하게 특정 방향의 물성 강화를 할 수 있는 3차원 재료이기 때문에 원하는 성능을 갖는 복합재료 구조물을 만드는데 적합하다[2]. 단, 기지재 내부 분산이 어려워 방향성 제어가 어렵다는 단점이 있다[3]. 따라서 기지재 내부에서 응집될 경우 고밀도 영역과 저밀도 영역에서의 열기계적 거동 차이를 정량적으로 평가할 필요가 있다.

CNT의 분산성 개선의 방법 중 하나로 제안되는 것이 표면처리(Functionalization)이다. 대표적으로 산처리와 플라즈마 처리, 도핑 등이 있는데, 모두 CNT 표면의 탄소 분자를 제거하여 에너지 결손을 만들어 다른 분자 및 반응기를 결합하는 방식이다[4]. 반응기가 CNT 표면에 결합하게 되면 경계면의 면적이 넓어지고 원자간의 van der Waals 힘의 평형 거리가 탄소 공유 결합에 비해 줄어들기 때문에 더 많은 주변 원자들을 끌어당기게 된다. 이때 경계면 근방의 밀도 상승으로 인해 더 많은 에너지가 생성되며, 이는 복합재료의 경계면 특성과 함께 열기계적 물성들을 향상시킬 수 있는 요인이 될 수 있다[5]. 경계면 특성을 확인하기 위한 대표적인 방법이 pull-out 시뮬레이션이다. Pull-out되는 거리에 따라 에너지를 산출하며, 그 에너지 크기 혹은 변화량을 이용하여 경계면 특성들을 산출하고 분석할 수 있다. 예로써, Li 등은 CNT의 직경이 경계면 특성에 미치는 영향을 pull-out 시뮬레이션을 통해 해석하고 데이터를 취합하여 통계적으로 분석하였다[6]. Yang 등은 CNT에 대한 COOH, OH, NH₂, CH₃ 등의 표면처리가 CNT/nylon66 복합재료의 경계면 특성에 미치는 영향을 pull-out 시뮬레이션을 통해 확인하였다[7]. 또한, Sharma 등은 MW(Multi walled)CNT 강화 복합재료에서 아민(Amine) 그룹의 표면처리 정도가 기계적 물성과 경계면 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 인장 시험 및 pull-out 시뮬레이션을 수행하였다[8].

본 논문에서는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 CNT 강화 에폭시 복합재의 열기계적 거동 및 경계면 특성을 예

측하였다. 다른 체적비를 갖는 6개의 모형을 구성하고 열기계적 하중을 적용하였다. 또한, 동일 체적비를 갖지만 다른 표면처리 방식이 적용된 2개의 모형을 구성하고 열기계적 하중과 함께 pull-out 시뮬레이션을 수행하였다. 이를 통해 높은 체적비 영역에서 발생할 수 있는 열기계적 거동 변화와 표면처리가 기계적 거동 및 경계면 특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다.

2. 포텐셜 방정식

분자동역학은 특정 하중이 작용하였을 때, 시스템 혹은 검사 체적 내부의 분자 움직임을 추적하는 학문이다. 분자의 운동 원리는 뉴턴의 운동 방정식에 그 기반을 두며, 분자간의 위치 관계 및 원자 종류에 의해 전체 시스템의 포텐셜 에너지가 결정된다. 에폭시와 같이 분자 배열이 복잡하고 비균질성이 높은 재료에 대해 많이 사용되는 방정식이 ab initio 포텐셜이다[9]. 이 포텐셜 방정식을 간략히 표현하면 다음과 같다.

$$U = U_s + U_a + U_v + U_c \quad (1)$$

여기서 U 는 포텐셜 에너지, 하첨자 s, a, v, c 는 각각 본드 인장(Stretch), 각도 변화(Angle variation), van der Waals 힘, 다중 연계(Coupling) 에너지를 의미한다. 단, 포텐셜 방정식은 원자간의 위치 관계만을 계산하기 때문에 원자 종류에 따라 달라질 수 있는 데이터까지 포함한 force field가 필요하다.

3. 분자동역학 시뮬레이션

3.1 분자단위 재료 모델링 및 안정화 공정

강화재인 CNT는 길이 방향으로의 강성이 높은 zigzag 구조를 선택하였다. Chirality는 (10,0)의 단일 벽 구조(Single walled)이며, 직경은 7.72 Å이다. 길이 방향으로의 주기 경계 조건(PBC, periodic boundary condition)에 따라 연속적이라고 가정하였다. 기지 재료는 에폭시인 DGDBA(Diglycidyl ether of bisphenol-A)와 경화제인 4,4' DDS(dia-minodiphenyl sulphone)을 완전 cross linking시켰으며, 에폭시와 경화제의 배합 비율은 3:1이다.

좌표 체계는 복합재료에서 많이 사용되는 주 재료 좌표계로써 길이 방향을 x_1 , 횡 방향 x_2 , 두께 방향 x_3 으로 정의한다. 1 방향의 시스템 크기는 42.0 Å으로 고정하여 CNT 길이-직경 비율의 변화가 미칠 수 있는 영향을 최소화하였다. 열기계적 거동을 분석하기 위해 CNT의 체적비가 0, 5, 10, 15, 20, 25%인 6개의 초기 모형을 모델링하였다. 추가적으로 표면처리에 따른 기계적 거동 변화를 보기 위해 질소 도핑 및 COOH 그룹 표면처리가 된 2개의 모형을 구성하였으며, 이들의 초기 체적비는 5%이다. 모든 분자 모델링 및

Table 1. Parameters of MD models after equilibrations

Model	Density [cm ³ /g]	Cell size [Å × Å × Å]
P00	0.8852	38.02 × 38.02 × 38.02
P06	0.8528	41.20 × 64.15 × 64.15
P11	0.8108	41.43 × 45.67 × 45.67
P17	0.7777	41.54 × 37.38 × 37.38
P23	0.8992	41.52 × 32.33 × 32.33
P29	0.7597	41.59 × 29.01 × 29.01
N06	0.8523	41.20 × 64.15 × 64.15
C06	0.8318	41.20 × 64.15 × 64.15

이후 수행할 시뮬레이션에는 상용 소프트웨어 Materials Studio v8.0.100과 COMPASS II force field가 사용되었다.

초기 모형을 안정화시키기 위해 NVT 및 NPT 공정을 수행하였다. N은 분자수, V는 체적, T는 온도, P는 압력이 시스템 내부에서 일정함을 의미한다. NVT 공정은 300 K에서 100 ps 동안, NPT 공정은 300 K, 1 atm에서 400 ps 동안 수행하였다. 안정화된 모형의 제원은 Table 1과 같다. Pristine 모형들은 P, 질소 도핑 모형은 N, COOH 그룹 표면처리 모형은 C로 정의하였으며, 뒤의 숫자는 안정화 이후의 체적비를 나타낸다.

3.2 열기계적 하중 시뮬레이션

분자동역학에서의 열기계적 하중은 수학적인 재료 모델과 같이 시스템 전체가 평형상태가 되는 변위 및 하중 경계 조건이 적용된다. 먼저 열적 거동을 해석하기 위해 시스템 내부 온도를 300~700 K까지 50 K씩 상승시켰다. 시스템 내부 부피 안정화를 위해 각 온도마다 100 ps의 NPT 공정을 수행하였다. 열적 거동을 대표하는 열팽창 계수의 산출식은 다음과 같이 표현된다.

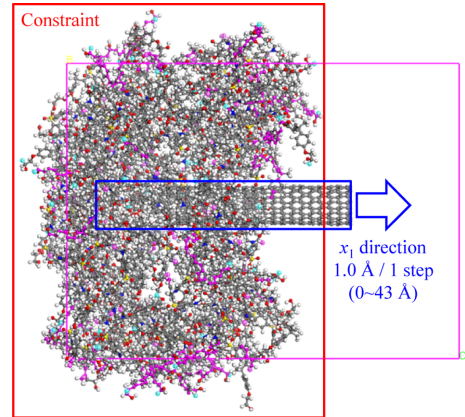
$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

여기서, α 는 열팽창계수, V 는 부피, T 는 온도를 나타내며, 하첨자 0은 초기 온도 상태(300 K)를 의미한다.

강성을 나타내는 탄성 계수를 예측하기 위해 일정 변형도 하중을 적용하였다. 0~5%의 변형도를 10개의 간격으로 나누었으며, 각 변형도에서의 응력 값을 순차적으로 계산한다. 이웃하는 원자 A와 B 간의 거리 및 속도 관계에 의해 원자 A가 감당하는 응력을 다음과 같이 표현할 수 있다[10].

$$\sigma_{ij}^A = -\frac{1}{V_A} \left(M^A v_i^A v_j^A + \sum_B F_i^{AB} r_j^{AB} \right) \quad (3)$$

여기서, s_{ij} 는 응력 텐서, M 은 질량, v_i 는 속도 벡터, F_i 는 포텐셜 관계에 의해 원자간에 작용하는 힘 벡터, r_i 는 원자간의 거리 벡터를 의미한다. 탄성 계수는 예측된 응력-변형도 곡선과 Hooke의 법칙을 기반으로 구할 수 있다.

**Fig. 1.** Boundary condition for pull-out simulation

3.3 Pull-out 시뮬레이션

Fig. 1은 pull-out 시뮬레이션의 변위 및 하중 경계 조건을 나타낸다. 시뮬레이션은 초기 위치 0.0 Å부터 CNT가 완전히 분리되는 43.0 Å까지 수행하였다. 경계면 거동을 해석하기 위해 사용되는데 대표적인 특성이 경계면 응력(ISS, interfacial shear stress)이며, 산출식은 다음과 같다[8].

$$ISS = \frac{\Delta E}{2\pi DL^2} \quad (4)$$

여기서, ΔE 는 초기 위치에서 pull-out되는 위치까지의 에너지 변화량, D 는 CNT의 직경, L 은 CNT의 길이를 나타낸다. Pull-out이 진행되는 동안 발생하는 최대 경계면 응력을 경계면 강도라고 한다.

4. 수치적 결과 및 분석

4.1 체적비에 따른 열기계적 거동

온도 상승 과정 중 온도와 비체적 관계를 통해 열적 거동을 예측할 수 있다. 온도 상승에 따른 MSD(Mean square distance) 곡선 변화를 기초로 유리 전이 구간을 추정된 뒤 곡선 맞춤법을 이용하여 glassy 영역과 rubbery 영역의 거동 곡선을 그리면 두 곡선의 접점이 나타나게 된다. 이 점과 대응되는 온도가 유리전이 온도, 각 곡선의 기울기가 열팽창 계수이다. Fig. 2는 C00, C11, C23 모형의 비체적-온도 곡선이다. 각 온도에서의 비체적 값은 시뮬레이션 시간 100 ps 중 최종 20 ps 데이터의 평균을 통해 계산하였다. Table 2는 위 과정을 통해 예측한 유리 전이 온도와 열팽창계수이다. 체적비 상승에 따라 유리 전이 온도는 상승하고 열팽창계수는 감소하는 경향을 보인다. 특히 열팽창계수는 체적비 0~29%까지 glassy, rubbery 영역 각각에서 269%, 338% 만큼 감소하였다. 이는 CNT가 순수 에폭시에 비해 온도 변화에 대한 변형 저항이 높은 재료임을 의미한다. 또한, 0~17%까지는 두 물성 모두 비례적으로 감소하였지만 그 이후부터 매우 급

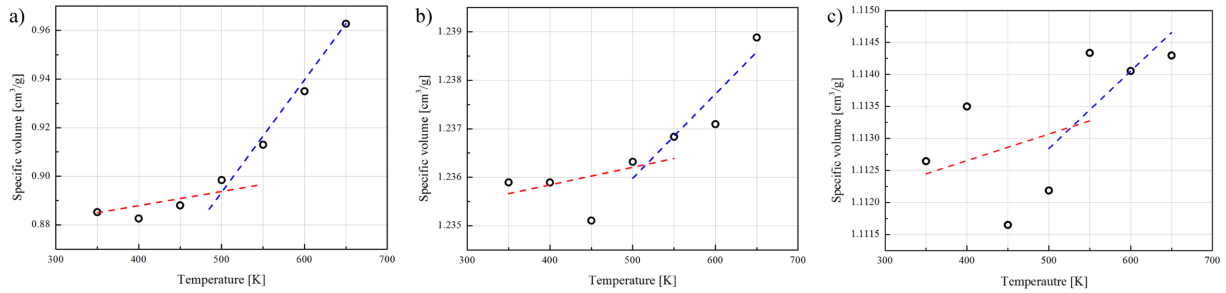


Fig. 2. The relationships of specific volume and temperature for a) C00, b) C11, and c) C23

Table 2. Thermal properties of pristine models

Model	Glass transition temperature [K]	CTE [$10^{-6}/K$]	
		Glassy	Rubbery
P00	500.87	58.34	462.91
P06	509.55	42.13	258.17
P11	516.44	40.44	193.95
P17	523.53	42.57	128.29
P23	528.43	27.98	145.47
P29	511.80	15.81	105.55

Table 3. Longitudinal elastic modulus of pristine models

Model	Young's modulus [GPa]	
	Glassy	Rubbery
P00	3.80	1.83
P06	23.29	19.91?
P11	42.62	39.26
P17	60.31	59.32
P23	77.74	78.29
P29	99.93	101.62

격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 에폭시 내부에서의 CNT의 응집도가 일정 수준 이상으로 커질 경우 열적 거동이 다소 비선형적으로 변화할 수 있으며, 이러한 현상이 전체 복합재료의 거동을 교란할 수 있음을 알 수 있다. 단, 체적비가 높아질수록 유리전이 구간 전후 열팽창계수 변화가 대폭 감소하기 때문에 온도 변화에 민감한 항공우주 발사체 혹은 디스크 브레이크에 사용하기에 적합하다. 단, 0~6% 구간에서 물성 변화가 가장 크기 때문에 확실한 경향을 확인하기 위해서는 보다 낮은 체적비의 해석을 수행할 필요가 있다.

탄성 계수는 Table 3과 같이 유리 전이 전후인 300 K과 600 K의 값을 제시하였다. 두 온도 영역 모두 체적비에 대해 길이 방향 탄성 계수들은 상승하였다. 단, 체적비 17%를

Table 4. Mechanical properties of pristine and functionalized models

Model	Young's modulus, E [GPa]		ISS [MPa]
	E_1	Average E_2 & E_3	
P06	24.76	1.31	592.53
N06	23.17	1.79	687.87
C06	23.87	2.60	726.96

기준으로 glassy와 rubbery 영역의 값이 유사해진다. 이는 높은 체적비 영역에서 에폭시가 rubbery 해지면서 나타날 수 있는 탄성 계수의 감소를 무시할 정도로 CNT의 영향력이 커진다는 것을 확인할 수 있다. 반면, 체적비에 따른 탄성 계수의 증가가 체적비가 낮을 수록 크게 나타난다. 이는 CNT 함량에 따른 비강성이 낮은 체적비에서 최적화될 수 있음을 의미한다. 따라서, 낮은 체적비에서 높은 비강성을 가질 수 있도록 CNT의 분산성을 향상시키는 것이 중요하다.

4.2 표면처리에 따른 기계적 특성

Table 4는 표면처리가 안된 모형과 표면처리가 된 두 모형의 기계적 물성을 비교한 표이다. 1 방향 탄성 계수는 P06가 N06, C06에 비해 약 6.42, 3.59% 높은 값을 갖지만, 2 방향과 3 방향 탄성 계수는 N06과 C06가 P06 보다 각각 36.64, 98.47% 높다. 이는 표면처리에 의해 CNT의 공유 결합들이 깨지고 단순한 결합 형태로 바뀌면서 종 방향의 기계적 물성들은 다소 떨어지지만 횡 방향 및 두께 방향은 에너지 결손을 채우기 위한 경계면 에너지 강화의 영향으로 탄성 계수를 포함한 물성들이 대폭 향상되기 때문이다. 단, 종 방향의 물성 감소 정도가 매우 작고 다른 방향의 향상이 비약적임을 감안하였을 때, 전체적인 복합재의 기계적 성능은 향상되었다고 볼 수 있다. 이는 ISS 값을 비교해보면 더욱 명확하게 드러난다. N06과 C06은 P06에 비해 약 16.09, 22.69% 높은 경계면 강도를 가졌다. 또한 C06은 N06 보다 경계면 강도를 갖는데, 이는 COOH 그룹이 CNT 표면에 붙으면서 경계 에너지가 전달될 수 있는 면적이 증가하여 나타난 결과로 보여진다.

5. 결 론

분자 동역학 시뮬레이션을 이용하여 높은 체적비를 갖는 탄소나노튜브 강화 복합재의 열탄성 거동을 해석하고 물성들을 예측해보았다. 또한 pull-out 시뮬레이션을 통해 표면처리에 따른 경계면 특성 변화와 그에 따른 기계적 성능을 비교해 보았다.

열팽창계수는 체적비가 낮은 영역에서 그 변화가 더 크게 나타났으며, 이는 실험적으로 확인할 수 있는 범위에서는 CNT 함유량에 따른 열적 특성의 변화가 크다는 것을 의미한다. 탄성 계수는 체적비가 높을 수록 에폭시의 상변화에 큰 영향을 받지 않았다. 이는 온도 상승에 의한 에폭시의 상변화가 기계적 물성에 끼치는 영향이 높은 체적비 영역에서는 무시할 수 있는 수준이지만, 낮은 체적비 영역에서는 상당하다는 점을 시사한다. 따라서 너무 높지도, 낮지도 않은 최적의 체적비가 요구되며, 이를 위해서는 CNT의 분산성을 높일 필요가 있음을 알 수 있다.

표면처리에 의해 CNT 자체의 탄성 계수는 감소하였다. 하지만 기지 영역과의 경계면 특성이 향상되면서 복합재료의 기계적 성능은 더욱 향상되는 경향을 보였다. 이를 통해 표면처리가 단순히 CNT의 분산성 향상뿐만 아니라 기계적 거동에 상당한 영향을 끼침을 확인할 수 있었다. 단, 표면처리 정도가 높아질수록 CNT 자체의 성능은 저하되기 때문에 적절한 수준을 찾고 이를 나노 복합재료의 제조 공정에 적용하는 것이 바람직할 것이다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST)이 지원하는 기관 고유 과제(고강도 다기능 탄소복합소재 제조기술개발)의 일환으로 수행된 연구임.

REFERENCES

1. Timothy, D.B., *Carbon Materials for Advanced Technologies*,

Elsevier Sci. Ltd., Kidlington, UK, 1999.

2. Thostenson, E.T., Ren, Z.F., and Chou, T.W., "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review", *Composites Science and Technology*, Vol. 61, 2001, pp. 1899-1912.
3. Zhu, Y., Bakis, C.E., and Adair, J.H., "Effects of Carbon Nanofiller Functionalization and Distribution on Interlaminar Fracture Toughness of Multi-scale Reinforced Polymer Composites", *Carbon*, Vol. 50, 2012, pp. 1316-1331.
4. Zhang, Z.Q., Ward, D.K., Xue, Y., Zhang, H.W., and Horstemeyer, M.F., "Interfacial Characteristics of Carbon Nanotube-polyethylene Composites Using Molecular Dynamics Simulations", *International Scholarly Research Network*, Vol. 2011, 2011, pp. 1-10.
5. Mortazavi, B., Ahzi, S., Toniazzi, V., and Rémond, Y., "Nitrogen Doping and Vacancy Effects on the Mechanical Properties of Graphene: A Molecular Dynamics Study", *Physics Letters A*, Vol. 376, 2012, pp. 1146-1153.
6. Li, Y., Liu, Y., Peng, X., Yan, C., Liu, S., and Hua, N., "Pull-out Simulations on Interfacial Properties of Carbon Nanotube-reinforced Polymer Nanocomposites", *Computational Materials Science*, Vol. 50, 2011, pp. 1854-1860.
7. Yang, J.S., Yang, C.L., Wang, M.S., Chen, B.D., and Ma, X.G., "Effect of Functionalization on the Interfacial Binding Energy of Carbon Nanotube/nylon 6 Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study", *RSC Advances*, Vol. 2, 2012, pp. 2836-2841.
8. Sharma, K., Kaushalyayan, K.S., and Shukla, M., "Pull-out Simulations of Interfacial Properties of Amine Functionalized Multi-walled Carbon Nanotube Epoxy Composites", *Computational Materials Science*, Vol. 99, 2015, pp. 232-241.
9. Sun, H., "COMPASS: An ab initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds", *Journal of Physics and Chemistry B*, Vol. 102, 1998, pp. 7338-7364.
10. Yin, K., Zou, D., Zhong, J., and Xu, D., "A New Method for Calculation of Elastic Properties of Anisotropic Material by Constant Pressure Molecular Dynamics", *Computational Materials Science*, Vol. 38, 2007, pp. 538-542.