

## 탄소나노튜브/폴리에스터 복합재의 역학적 거동과 하중전달에 관한 분자동역학 전산모사 : 그래프팅 가공의 영향

진주호\* · 양승화\*<sup>†</sup>

### Molecular Dynamics Study on Mechanical Behavior and Load Transfer of CNT/PET Nanocomposites : the Effects of Covalent Grafting

Juho Jin\*, Seunghwa Yang\*<sup>†</sup>

**ABSTRACT:** Molecular dynamics simulation and the Mori-Tanaka micromechanics study are performed to investigate the effect of the covalent grafting between CNT and polyester on the mechanical behavior and load transfer of nanocomposites. The transversely isotropic stress-strain curves are determined through the tension and shear simulations according to the covalent grafting. Also, isotropic properties of randomly dispersed nanocomposites are obtained by orientation averaging the transversely isotropic stiffness matrix. By addressing the grafting, the transverse Young's modulus and shear moduli of the nanocomposites are improved, while the longitudinal Young's modulus decreases due to the degradation of the grafted CNT.

**초 록:** 탄소나노튜브와 폴리에스터 계면 간 그래프팅이 나노복합재의 역학적 거동과 하중전달에 미치는 영향을 고찰하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하고 그 결과를 Mori-Tanaka 모델 예측해와 비교하였다. 각 방향으로의 인장과 전단 전산모사를 통해 응력-변형률 선도를 도출한 후, 가공 유무에 따른 탄성거동 변화를 관찰하였다. 또한 가로등방성 강성행렬을 방향 평균하여 나노튜브가 랜덤분포하는 경우의 등방성 영률과 전단계수를 구하였다. 그 결과 가로방향 영률과 전단계수는 그래프팅 가공에 의해 향상되었으나, 길이방향 영률의 경우 나노튜브의 물성감소로 인해 오히려 물성이 저하되었다. 나노튜브의 랜덤분포를 고려한 예측 결과에서는 그래프팅 가공에 의해 물성이 약간 감소하였다.

**Key Words:** 분자동역학(Molecular dynamics), 공유결합 그래프팅(Covalent grafting), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 나노복합재(Nanocomposites)

## 1. 서 론

탄소나노튜브를 강화재로 첨가한 고분자 복합재가 최초로 발명된 지도 어느덧 20여년이 지났으며[1], 탄소나노튜브가 가진 물성을 극대화 할 수 있는 다기능성 나노복합재에 관한 연구는 여전히 신소재 분야에서 가장 큰 비중을 차

지하고 있다. 그러나 탄소나노튜브가 가진 뛰어난 영률, 강도, 열전도계수, 전기전도도에도 불구하고, 초창기에 대학 연구실 수준에서 합성 및 제조되었던 나노복합재의 물성은 실망스러운 수준에 머물렀다. 이후, 다양한 고성능 현미경 및 기기분석 기법의 적용과 분자스케일 전산모사 등에 힘입어 나노복합재의 물성을 향상시킬 수 있는 실험적, 이

Received 3 April 2017, received in revised form 28 June 2017, accepted 30 June 2017

\*School of Energy Systems Engineering, Chung-Ang University

\*<sup>†</sup>School of Energy Systems Engineering, Chung-Ang University, Corresponding author (E-mail: [fafala@cau.ac.kr](mailto:fafala@cau.ac.kr))

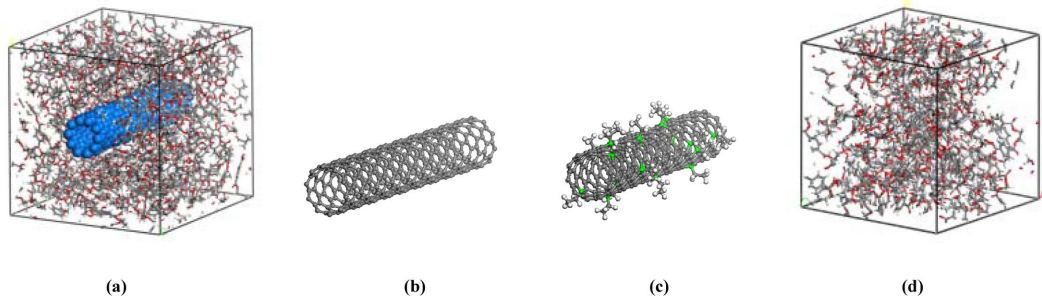


Fig. 1. Molecular structures of systems: (a) Nanocomposites (b) Pristine CNT (c) Ethyl functionalized CNT (d) PET matrix

론적 근간을 형성하기 위한 연구가 크게 활성화되었다. 나노복합재의 물성에 영향을 미치는 주요 인자로는 탄소나노튜브의 분산 과정에서의 응집[2], 고분자와의 낮은 계면특성[3], 탄소나노튜브 자체의 결함[4], 탄소나노튜브의 높은 세장비에 의한 가공공정 시의 휘어짐[5] 현상 등이 있다.

상기한 여러 인자들 중에서도 나노복합재의 물성 향상에 있어 가장 도전적이고 중요한 극복대상은 고른 분산과 계면 특성 향상이다. 따라서 고분자 수지와 나노튜브를 직접 가교 하는 공유 그래프팅(covalent grafting) 가공 또는 나노튜브에 효과적으로 흡착될 수 있는 보조적 고분자를 도입하는 비공유 그래프팅(non-covalent grafting) 등 다양한 표면 기능화 방법이 사용되어 왔다[6]. 비공유 그래프팅의 경우,  $sp^2$  구조를 와해시키지 않는다는 장점이 있지만 탄소나노튜브-보조적 고분자-기지로 이어지는 계면 하중전달이 반데르발스 힘에 의해 이뤄지기 때문에 뛰어난 물성 향상 효과를 기대하기 어려운 단점이 있다[7]. 반면, 공유 그래프팅은 탄소나노튜브-기지 간 하중전달이 1차 결합인 탄소 간 공유결합에 의해 이뤄지기 때문에 비공유 그래프팅에 비해 훨씬 효과적인 계면 특성 향상이 가능하다. 그러나 공유결합을 형성하는 과정에서 필연적으로 탄소나노튜브의  $sp^2$  구조를 와해시켜야 하기 때문에 탄소나노튜브의 물성이 저하된다는 단점이 있다[7]. 따라서 최적의 강화효과를 낼 수 있는 그래프팅 비율 및 이에 따른 복합재의 거시적 물성 변화에 관한 이론적 근간을 정립하기 위해서는 상기한 상반된 효과에 대한 깊은 이해가 필요하다.

나노복합재의 물성에 미치는 여러 인자들에 관한 이론적 연구는 Eshelby 미시역학[8-10], 주기적인 대표체적요소(Representative Volume Element, RVE)를 이용한 수학적 균질화법[11] 등과 함께 2000년 초반을 기점으로 계산화학을 기반으로 한 분자동역학 전산모사를 적용한 연구가 활발히 전개되어 왔다[12-14]. 분자동역학 전산모사는 탄소나노튜브와 같은 나노카본구조와 에폭시를 비롯한 다양한 공업용 고분자를 구성하는 원자들 간 상호작용 포텐셜로부터 이들 재료 각각의 물성뿐만 아니라 나노복합재 단위셀 구조의 열/기계/마찰 특성 등을 매우 정확하게 예측할 수 있는 통계역학 기반 수치해석 기법이다. 특히 분자동역

학 전산모사는 나노튜브의 표면처리, 결함, 고분자 가교구조, 분자량 등 나노복합재의 물성에 미치는 다양한 인자들에 대한 엄밀한 고려가 가능하다. 최근에는 분자동역학 전산모사를 미시역학 방법론과 순차적으로 연계하는 멀티스케일 해석 기법이 나노복합재 미세 구조 설계에 있어 매우 활발히 개발 및 적용되고 있다[3,4,10,15].

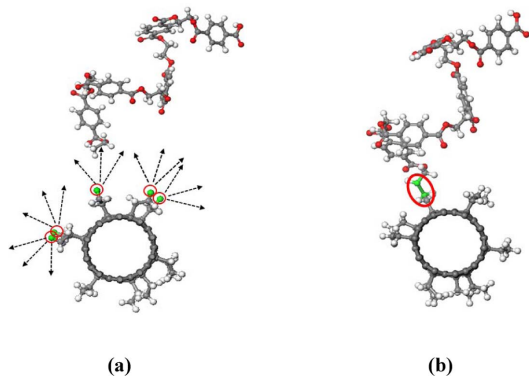
따라서 본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브와 폴리에스터 간 계면에서의 공유 그래프팅 가공에 따른 나노복합재의 물성 변화를 예측하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 가로등방성 단위셀 구조에 대하여 인장 및 전단 응력-변형률 선도를 도출하고 그래프팅 가공 유무에 따른 탄성계수 변화를 Mori-Tanaka (M-T) 모델[16] 예측해와 비교하였다. 또한 그래프팅 가공에 의한 나노튜브의 물성 저하와 향상된 계면 하중전달 특성이 나노튜브가 임의의 방향으로 배열된 나노복합재의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 분자동역학 전산모사 및 미시역학 모델

분자 모델링 및 에너지 최소화 과정은 모두 상용 분자동역학 프로그램인 Material Studio 5.0[17]을 이용하였다. 원자간 상호작용을 묘사하기 위해서 PCFF 포스필드를[18] 적용하였다. 평형과정과 기계적 물성 예측을 위한 앙상블 전산모사는 Sandia National Research Lab에서 제공하는 LAMMPS 프로그램[19]을 사용하여 수행하였다.

### 2.1 단위 셀 구조 모델링

본 연구에서는 (10,0)의 카이랄성(chirality)을 가진 단일벽 탄소나노튜브가 폴리에스터 기지에 강화재로 첨가된 나노복합재를 다루었다. 나노복합재는 Fig. 1(a)에 도시되어 있는 것처럼 탄소나노튜브가 폴리에스터 기지 내에 일 방향으로 정렬된 형태로 구성하였다. 이때, 탄소나노튜브의 길이 방향을 비롯하여 복합재 단위셀의 모든 방향으로 주기경계조건을 부여하였다. 따라서 나노복합재의 강성은 가로등방성을 가지며 주기경계조건에 의하여 무한히 긴 세장비를 가진 나노튜브가 첨가된 형태가 된다. 탄소나노튜브



**Fig. 2.** Covalent grafting formation process: (a) Detection of interatomic distance (b) Covalent grafting between CNT and PET

**Table 1.** Unit cell composition of nanocomposites

# of grafting	X [Å]	Y [Å]	Z [Å]	Density [g/cc]
0	42.6	40	40	1.24
20				1.29

브는 표면에 결합이 전혀 없는 경우(Fig. 1(b))와 그래프팅 가공을 위해 에틸기가 탄소나노튜브 표면에 기능기화 된 경우(Fig. 1(c)) 두 가지 경우를 고려하였다. 그래프팅 가공의 경우 탄소나노튜브 내 총 20개의 탄소가 에틸기를 통해 폴리에스터 분자 내 탄소 원자에 공유결합 되도록 하였다. 폴리에스터의 한 분자는 30개의 단량체로 구성하였으며 16 개의 사슬을 이용하여 단위셀을 모델링하였다. 나노복합재를 구성하는 폴리에스터는 Fig. 1(d)와 같이 비정질 구조를 가지고 있다. 탄소나노튜브의 체적 분율은 6.4%로 일정하게 하였다, 단위셀 구조에 대한 정보는 Table 1에 정리되어 있다.

순수한 폴리에스터는 나노복합재와 마찬가지로 30개의 단량체로 구성된 사슬로 구성하였으며 4개의 사슬을 첨가하여 단위셀을 모델링하였다. 순수한 폴리에스터의 밀도는 실험적으로 알려진 값인  $1.38 \text{ g/cm}^3$ 가 되도록 초기 구조를 형성하였다.

## 2.2 나노튜브/폴리에스터 간 그래프팅 모델링

탄소나노튜브와 고분자 수지 간의 가교결합 형성과정은 원자 간 전자 이동에 의한 화학반응의 결과로 나타나는 현상이기 때문에 전통적인 분자동역학 포텐셜 모델의 적용을 통해서서는 묘사가 불가능한 과정이다. 그러나 최근 열경화성 에폭시 수지의 가교결합 구조를 형성하기 위한 *in-situ* 가교전산모사 방법 등이 제안됨에 따라[20], 실제 화학반응 과정 자체를 묘사할 수는 없으나 이러한 반응의 결과로 생겨난 분자들의 배치(conformation)구조 변화를 전통적인 포텐셜 모델로 구현할 수 있게 되었다. 본 연구에서는 에폭

시 수지의 가교과정에 사용되었던 방법론을 나노튜브와 고분자 수지 간 그래프팅 형성과정에 응용하였으며 그 방법론은 다음과 같다.

먼저, 탄소나노튜브와 폴리에스터 간 그래프팅은 나노튜브의 표면에 기능기화 된 에틸기의 최 외각 탄소와 폴리에스터 내의 탄소 중 벤젠 링에 포함되지 않는 탄소간의 공유결합만 존재하는 것으로 가정하였다(Fig. 2). 이후, 근접원자탐색방법을 이용하여 공유결합 형성이 가능한 원자들 간의 거리를 측정후 이 거리가 사전에 정의된 절단반경(cut-off radius)보다 작게 되는 경우 인위적으로 공유결합을 형성하였다. 본 연구에서는 초기 절단반경은 3 Å으로 설정하였으며, 지정된 모든 원자들이 그래프팅 될 때까지 반경을 1 Å씩 증가시키며 근접원자탐색방법을 반복 적용하였다. 그래프팅이 완료된 후 conjugate gradient 법을 이용하여 전체 포텐셜 에너지를 최소화하는 과정을 거쳤다. 이후, 나노복합재 단위셀에 대해 등온-등압 전산모사[21,22]를 3나노초 동안 수행하여 300 K, 대기압 조건에서 평형에 이르도록 했다.

## 2.3 탄소나노튜브, 폴리에스터, 나노복합재의 역학적 물성 예측

Mori-Tanaka 모델을 나노복합재 물성 예측에 적용하기 위해서는 탄소나노튜브와 폴리에스터 각각의 물성 및 체적분율 데이터가 필요하다. 먼저 탄소나노튜브의 물성은 나노튜브에 인장 및 전단변형을 부여한 이후 각 변형률 단계의 포텐셜 에너지로부터 변형에너지밀도-변형률 관계를 도출하는 방법을 적용하였다. 이후 변형에너지밀도를 변형률에 대한 2차함수로 근사한 후, 이의 2계 도함수로부터 영률, 전단계수, 팽창계수를 결정하였다. 탄소나노튜브의 탄성계수는 분자역학 계산을 통해 도출하였다. 또한, 탄소나노튜브의 변형에너지밀도를 계산하기 위한 체적은 나노튜브가 점유하고 있는 체적을 3.4 Å의 벽두께를 가지는 쉘(shell) 구조로 등가 하여 외경을 얻는 방법을 사용하였다. 탄소나노튜브는 내부가 비어 있지만, 나노복합재 내부에 첨가되면 빈 공간 역시 나노튜브가 점유하는 체적에 포함된다. 따라서 본 연구에서는 나노튜브를 속이 꽉 찬 실린더라고 가정하고 이를 변형에너지밀도 계산과 복합재 내에서 나노튜브가 차지하는 체적분을 계산에 적용하였다.

나노복합재 단위셀 구조의 가로등방성 물성을 예측하기 위해 일정한 진변형도율로 인장 및 전단변형을 부여한 후 그에 따른 응력-변형률 선도를 도출하였다. 인장 전산모사 시에는 푸아송 효과를 반영하기 위해 하중을 가하는 방향으로 압력 조절을 하지 않았고, 이에 직교하는 방향으로 대기압이 유지되도록 하였다. 각 변형률 상태에서의 응력은 비리얼(virial) 응력을 적용하였다. 본 연구에서 사용한 PCFF 포스필드는 탄소나노튜브의 선형탄성 거동에서만 유효하기 때문에, 나노복합재가 탄성거동을 하는 5% 변

형률 영역으로 인장시험의 범위를 제한하였다. 폴리에스터의 물성 역시 나노복합재와 같은 방법으로 계산하였다.

Fig. 1에 주어진 나노복합재 단위셀은 가로등방성이기 때문에 강성행렬을 다음과 같이 다섯 개의 독립적인 변수로 이루어진 식으로 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{C} = (2k, l, n, 2m, 2p) \quad (1)$$

여기서  $k$ 는 면내 팽창계수,  $l$ 은 교차 탄성계수( $C_{12}$ ),  $n$ 은 인장 탄성계수( $C_{11}$ )를,  $m$ 과  $p$ 는 각각 면내전단계수와 섬유 길이방향 전단계수를 의미한다. 탄소나노튜브가 첨가된 고분자 복합재의 경우, 일반적으로 나노튜브가 임의의 방향성을 가지게 된다. 이 경우 나노복합재의 강성은 등방성을 갖게 된다. 따라서 나노복합재의 유효등방성 탄성계수는 상기한 다섯 개의 독립적인 가로등방성 탄성계수를 방향평균하여 다음과 같이 구해질 수 있다.

$$\mathbf{C} = (3\kappa, 2\mu) \quad (2)$$

여기서  $\kappa$ 와  $\mu$ 는 각각 나노복합재의 유효 등방성 체적 팽창계수와 전단계수로서 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{9}[4k + 4l + n] \\ \mu &= \frac{1}{15}[k - 2l + n + 6(m + p)] \end{aligned} \quad (3)$$

#### 2.4 Mori-Tanaka 모델

분자동역학 전산모사는 원자 간 포텐셜 모델에 기반하기 때문에 나노튜브나 기지 자체의 구성방정식 및 나노튜브와 기지 간의 계면에서의 변위와 전인력 연속조건 등을 가정하지 않는다. 따라서 분자동역학 전산모사로부터 도출된 나노복합재의 물성으로부터 계면의 불완전 결합 유무와 정도, 그리고 고분자들이 나노튜브 주위로 결정화 되면서 고밀도로 흡착되는 흡착계면(adsorbed interphase)이 복합재의 역학적 물성에 미치는 영향의 평가가 어렵다는 단점이 존재한다. 따라서, 기지와 강화재 간 계면의 불완전 결합을 가정한 2상(phase)의 미시역학 모델 예측해와 분자동역학 전산모사 결과를 비교하는 방법을 통해 나노스케일 강화재 첨가로 인한 효과를 규명하는 해석기법이 제안되었다[9]. 특히, 그래프팅 가공이 도입되는 경우 나노튜브와 수지 간의 계면 결합력 변화, 그래프팅 가공으로 인한 탄소나노튜브의 물성 저하 정도가 그래프팅 결합의 수에 비례하여 달라지기 때문에 연속체 미시역학 모델 예측해를 참고값으로 하여 상기한 인자의 효과를 정성적으로 분석할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Mori-Tanaka 모델[16]을 이용하여 분자동역학 전산모사에서 고려한 나노복합재의

물성을 예측하고 이를 분자동역학 전산모사 결과와 비교하였다.

Mori-Tanaka 모델은 복합재를 구성하는 기지와 강화재 그리고 강화재와 강화재 간 상호작용 효과가 기지의 변형률장에 미치는 영향을 고려하기 위해, 기지영역의 변형률장을 강화재가 존재하는 복합재 내 기지의 평균적 변형률장과 동일하다고 가정한다. 따라서 약 30%의 체적분율 이하의 조건에서는 비교적 정확하게 복합재의 물성을 예측할 수 있다. Mori-Tanaka 모델에서 2상의 복합재의 유효강성행렬은 다음과 같이 주어지며,

$$\mathbf{C} = (f_m \mathbf{C}_m + f_p \mathbf{C}_p : \mathbf{A}_p) : (f_m \mathbf{I} + f_p \mathbf{A}_p)^{-1} \quad (4)$$

여기서  $f$ 와  $\mathbf{C}$ 는 각각 각 상의 체적분율과 강성행렬을 의미하며, 하첨자  $m$ 과  $p$ 는 각각 기지와 강화재 상을 의미한다. 또한, 4차 텐서인  $\mathbf{A}_p$ 는 강화재의 체적분율이 매우 낮은 희박 분포 조건에서의 강화재 변형률 집중 텐서이며, 다음과 같이 주어진다.

$$\mathbf{A}_p = [\mathbf{I} + \mathbf{S} : \mathbf{C}_m^{-1} : (\mathbf{C}_p - \mathbf{C}_m)]^{-1} \quad (5)$$

여기서  $\mathbf{I}$ 는 단위행렬이며  $\mathbf{S}$ 는 Eshelby 텐서[23]이다. 강화재가 임의의 방향으로 분포되어 있는 경우 복합재의 등방성 강성행렬은 다음과 같이 주어진다.

$$\{\mathbf{C}\} = (f_m \mathbf{C}_m + f_p \{\mathbf{C}_p : \mathbf{A}_p\}) : (f_m \mathbf{I} + f_p \{\mathbf{A}_p\})^{-1} \quad (6)$$

여기서  $\{\bullet\}$ 는 텐서의 방향 평균을 의미한다. 식 (6)의 경우 Hill의 표기법을 이용하여 다음과 같이 유효등방성 체적팽창계수와 전단계수로 간단히 표현될 수 있다.

$$\kappa_{comp} = \frac{f_m \kappa_m + f_p \xi^{CA}}{f_m + 3f_p \xi^A} \quad (7)$$

$$\mu_{comp} = \frac{f_m \mu_m + f_p \eta^{CA}}{f_m + 2f_p \eta^A} \quad (8)$$

여기서  $\xi^A$ ,  $\xi^{CA}$ ,  $\eta^A$ ,  $\eta^{CA}$ 는 참고문헌[9]에 제시되어 있다.

**Table 2.** Elastic constants of carbon nanotube according to the number of grafting

# of grafting	$K_T$ [GPa]	$G_T$ [GPa]	$G_L$ [GPa]	$E_L$ [GPa]	$\nu_{LT}$
0	338	163	392	1109	0.298
20	309	156	335	1039	0.321



### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 분자동역학 해석 결과

먼저 그래프팅 유무에 따른 탄소나노튜브의 탄성계수는 Table 2에 정리되어 있다. 탄소나노튜브는 종방향 물성과 횡방향 물성 그리고 각 면에서의 전단특성이 서로 다른 전형적인 가로등방성을 나타낸다. 또한, 그래프팅 가공을 하게 되면 가장 안정한 구조인  $sp^2$  구조가 와해되어[24] 탄소나노튜브의 모든 탄성계수가 감소한다. 따라서 강화재 역할을 하는 나노튜브 관점에서 보면 그래프팅 가공은 강화재의 물성을 저하시키는 인자로 작용하며, 궁극적으로는 나노복합재의 물성저하를 유발하게 된다. Table 2에 도시된 결과를 이용하여 나노튜브의 가로등방성 강성행렬을 도출한 후 이를 Mori-Tanaka 모델에 대입하여 나노복합재 물성 예측에 사용하였다.

나노복합재의 가로등방성 응력-변형률 선도는 Fig. 3에 주어져 있다. 먼저 나노튜브의 길이방향으로 인장을 부여한 경우, 주기경계 조건에 의해 나노튜브가 무한한 길이를 가지는 효과가 나타나게 된다. 따라서 탄소나노튜브의 높은 강성으로 인해 나노복합재의 길이방향 응력은 매우 급격하게 증가하는 결과를 보인다. 또한 나노튜브의 길이방향 응력이 그래프팅 가공에 의해 감소하게 되므로, 이에 따

라 나노복합재의 응력-변형률 곡선의 기울기는 감소하게 된다. 반면, 나노복합재의 가로방향 변형의 경우는 나노튜브에 의한 하중전달이 충분치 않기 때문에, 길이방향 인장인 경우보다 나노복합재의 응력이 낮게 나타난다. 특히, 일반적인 공업용 고분자들은 무결점 나노튜브와의 계면특성이 좋지 않다. 따라서 가로방향 인장의 경우 그래프팅 가공에 의해 나노튜브의 물성은 떨어지지만 폴리에스터 기지와 나노튜브 간의 불완전한 하중 전달특성이 효과적으로 향상된다. 이 경우 나노튜브의  $sp^2$  구조 와해로 인한 가로방향 물성 저하에 비해 그래프팅 가공에 의한 계면 특성 향상이 더욱 지배적이기 때문에, 나노복합재는 보다 높은 횡방향 응력을 지지할 수 있게 된다.

나노복합재의 전단 변형의 경우에도 폴리에스터와 나노튜브 간의 불충분한 계면 전단 하중 전달 특성으로 인해, 가로방향 인장과 마찬가지로 나노복합재가 높은 응력을 지지하지 못한다. 길이방향 전단의 경우 그래프팅 가공에 의해 나노튜브의 길이방향 전단계수가 저하되기는 하지만, 이와 동시에 계면에서의 전단하중 전달 특성이 향상된다. 이러한 상반된 효과에도 불구하고 그래프팅 가공이 적용된 나노복합재가 보다 높은 전단응력을 지지하는 것으로 볼 때, 가로방향 인장의 경우와 유사하게 계면에서의 하중 전달 특성 향상이 보다 지배적인 인자로 작용하는 것으로

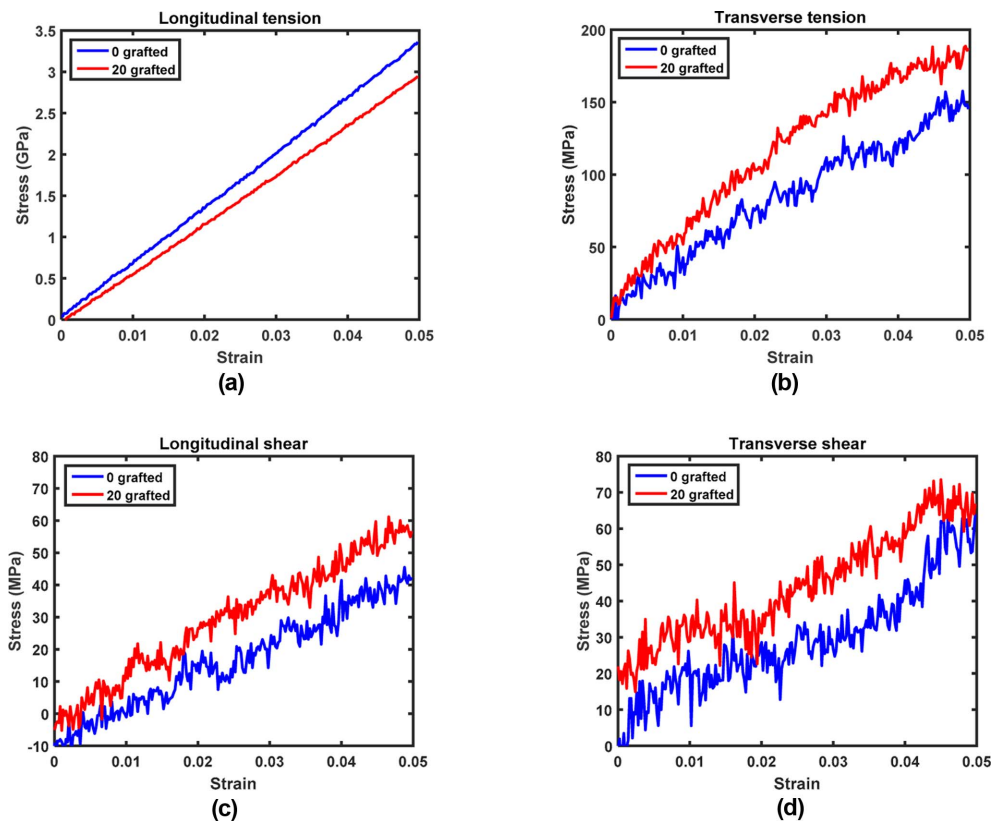


Fig. 3. Transversely isotropic stress-strain curves of PET/CNT nanocomposites : (a) Longitudinal tension, (b) Transverse tension, (c) Longitudinal shear, (d) Transverse shear

**Table 3.** Elastic constants of transversely isotropic CNT-PET nanocomposites according to the number of grafting  
[unit : MPa]

# of grafting	Method	$E_L$	$E_T$	$G_L$	$G_T$
0	MD	65.59	3.19	0.99	0.77
	M-T	62.45	3.36	1.05	1.03
20	MD	58.9	4.46	1.37	0.8
	M-T	56.31	3.36	1.05	1.03

볼 수 있다. 가로방향 전단의 경우도 응력-변형률 그래프가 길이방향 전단의 경우와 비슷한 양상을 보이고 있으므로, 동일한 메커니즘에 의해 그래프팅 가공에 적용되는 경우 나노복합재의 전단응력이 향상된다고 볼 수 있다.

### 3.2 미시역학 예측 해와의 비교

분자동역학 전산모사로부터 도출된 응력-변형률 선도로부터 3%의 변형률을 선형탄성구간으로 하여 나노복합재와 폴리에스터의 영률 및 전단계수를 결정하였다. 순수한 폴리에스터의 경우 영률은 2.57 GPa인 것으로 예측되었으며, 이 값은 실험적으로 알려진 폴리에스터의 영률 2.7 GPa와 매우 유사하다[25]. 전단계수는 0.92 GPa이며 등방성을 가정하였을 때 푸아송비는 0.40이다.

분자동역학으로부터 도출된 나노복합재의 탄성계수와 Mori-Tanaka 모델로부터 얻어진 탄성계수를 비교한 결과가 Table 3에 주어져 있다. 식 (4)로부터 도출된 Mori-Tanaka 모델 예측해는 나노튜브와 기지 간의 계면이 완전하다고 가정한 결과이다. 우선, 그래프팅 가공을 하지 않은 경우, 분자동역학 전산모사와 Mori-Tanaka 모델의 결과값들을 비교해보면 길이방향 영률은 분자동역학 전산모사 결과가 Mori-Tanaka 모델 예측해에 비해 높게 예측된 반면, 가로방향 영률과 두 개의 전단계수는 이와는 반대인 경향을 보인다. 길이방향 영률의 경우 계면 완전결합을 가정하였음에도 불구하고 Mori-Tanaka 모델 예측해가 분자동역학 결과보다 낮게 도출된 이유는 나노복합재에서 형성되는 흡착계면의 영향을 고려하지 못했기 때문이다. 일반적으로 흡착계면은 나노튜브 주위를 높은 밀도로 둘러싸는 기지고분자들로 형성되며, 이로 인해 순수한 기지영역에 비해 높은 기계적 물성을 가지게 된다[9]. 따라서 이러한 오류를 없애기 위해서는 나노튜브와 기지 뿐만 아니라 흡착계면 또한 독립적인 상(phase)으로 고려하는 미시역학 모델의 적용이 필요하다. 반면 그래프팅 가공이 없는 경우 분자동역학 전산모사로부터 도출된 가로방향 영률과 전단계수가 Mori-Tanaka 예측해보다 낮은 것은 나노튜브와 폴리에스터 간의 계면특성이 역학적인 완전결합을 가정할 수 없을 정도로 약하기 때문이다. 특히 가로방향 전단계수의 경우 순수한 폴리에스터의 전단계수보다도 낮은 값을 나타낸다. 따라서 Mori-

Tanaka 예측해와의 비교 결과로부터 나노튜브의 주위에 흡착계면이 생성됨과 동시에 나노튜브와 폴리에스터 간의 계면특성은 불완전하다는 특징을 알 수 있다.

나노튜브에 20개의 그래프팅 가공이 도입된 경우, 길이방향 영률은 분자동역학 전산모사 결과와 Mori-Tanaka 예측해 모두 그래프팅 결합이 존재하지 않을 때보다 값이 감소한다. 또한, 여전히 Mori-Tanaka 예측해가 분자동역학 전산모사 결과보다 낮은데, 이는 흡착계면의 영향이 그래프팅 후에도 존재함을 의미한다. 나노복합재의 길이방향 변형의 경우, 주기경계조건으로 인해 나노튜브에 의한 하중지지가 지배적으로 나타나게 되어 있다. 따라서 그래프팅 가공에 의한 나노튜브의 물성저하가 복합재의 길이방향 물성변화에 반영되기 때문에 이에 따라 나노복합재의 물성이 감소하는 결과가 나타나게 된다. 그러나 가로방향 영률 및 두 전단계수의 경우 분자동역학 전산모사 결과는 그래프팅 결합을 도입함에 따라 모두 증가하는 것으로 나타났다. 반면 Mori-Tanaka 모델 예측 해의 경우, 그래프팅 가공 전에 비해 결과에 큰 변화가 관찰되지 않는다. 이는 일방향으로 배열된 나노복합재 단위 셀의 경우 강화재의 물성변화에 따른 가로방향 영률과 전단계수 변화의 민감도가 매우 미미하기 때문이다. 특히 그래프팅 가공이 존재하는 경우 가로방향 영률과 길이방향 전단계수의 경우 분자동역학 전산모사 결과가 오히려 Mori-Tanaka 예측해보다 더 커지게 된다. Mori-Tanaka 예측해가 계면의 완전결합을 가정했다는 점을 고려할 때, 20개의 그래프팅 가공만으로도 분자동역학 전산모사 결과가 이론적 예측해보다 크게 도출된 것은 길이방향 영률에서 언급되었던 흡착계면에 의한 효과 때문이다. 그래프팅 가공이 존재하지 않을 경우 나노튜브와 이에 인접한 흡착계면 간의 상호작용특성이 좋지 않으므로 흡착계면에 의한 효과가 나노복합재의 가로방향 물성에 전혀 반영되지 않는다. 그러나 그래프팅 가공이 존재하는 경우 나노튜브와 흡착계면 간에 하중전달이 공유결합에 의해 향상되므로 이로 인해 이론적 예측해 보다도 높은 강화 효과가 나타난다.

나노튜브가 임의의 방향으로 배열되어 복합재가 등방성을 띄는 경우 그래프팅 가공 유무에 따른 영률과 전단계수의 변화가 Table 4에 정리되어 있다. 이 경우 두 방법 모두 그래프팅 가공이 첨가 되었을 때의 유효 등방성 영률과 전

**Table 4.** Elastic constants of isotropic CNT-PET nanocomposites according to the number of grafting  
[unit : MPa]

# of grafting	Method	$E$	$G$
0	MD	13.63	5.16
	M-T	13.62	5.24
20	MD	13.23	5.04
	M-T	12.53	4.80

단 계수가 그래프팅 가공을 하지 않은 경우에 비해 낮다. 식 (3)에서도 알 수 있듯, 나노튜브가 랜덤 분포하는 경우, 등방성 영률 및 전단계수 모두 가로등방성 영률과 전단계수의 영향을 받게 된다. 특히 가로등방성 영률이 그래프팅 가공에 의해 가장 민감하게 변화하기 때문에 등방성 물성이 전체적으로 떨어지게 되는 것이다.

### 3.3 탄소나노튜브의 응력 집중

나노복합재에 하중이 가해지는 경우, 복합재 내부의 탄소나노튜브에 집중되는 응력을 분석하면 그래프팅 가공 유무에 따른 계면 하중 전달 특성 변화를 분석할 수 있다. 나노복합재에 인장과 전단변형이 부여되는 경우에 따른 나노튜브의 인장응력과 전단응력 변화를 나타낸 결과가 Fig. 4에 주어져 있다. 먼저 나노복합재에 종방향 하중이 가해지는 경우, 나노튜브의 강성은 그래프팅 가공에 의해 저하되기 때문에 이에 따라 나노튜브가 지지할 수 있는 응력은 그래프팅이 없는 경우보다 낮아지게 된다. 반면 가로방향 인장의 경우에는 그래프팅 가공으로 인해 나노튜브와 기지 간의 하중전달이 효과적으로 이루어질 수 있다. 따라서 나노복합재의 변형률이 증가함에 따라 그래프팅이 있는 나노튜브의 응력 증가가 그래프팅 없는 나노튜브보다 두드러지게 나타난다. 나노복합재에 길이 방향 전단변형이 가

해지는 경우, 그래프팅 가공이 없는 경우에는 나노튜브의 전단응력이 증가하지 않는 것으로 보아 나노튜브로의 하중 전달이 전혀 되지 않음을 알 수 있다. 반면 그래프팅 가공이 존재하는 경우, 나노복합재의 길이방향 전단변형을 증가에 따라 나노튜브 내 전단응력이 증가하면서 폴리에스터 기지와 나노튜브 간 전단 하중 전달 특성이 개선된 것을 알 수 있다. 면내 전단의 경우 그래프팅 유무에 따라 나노튜브의 응력 증가가 크게 나타나지 않는 것으로 나타났다. Table 4에 나와 있는 것처럼 복합재의 면내 전단계수 역시 그래프팅 가공에 의해 크게 개선되지 않음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 폴리에스터 기지와 단일벽 탄소나노튜브 간의 그래프팅 가공이 나노복합재의 영률 및 전단계수에 미치는 영향에 대하여 분자동역학 전산모사와 Mori-Tanaka 모델을 이용하여 예측하였다. 먼저 그래프팅 가공을 하는 경우  $sp^2$  공명구조의 와해로 인해 나노튜브의 역학적 물성은 확연히 저하되었다. 반면, 나노복합재의 물성은 그래프팅 가공 도입 시 하중 방향에 따라 상반된 변화를 보였다. 나노복합재의 길이방향 영률의 경우, 그래프팅 가공에 의해 나노튜브의 물성이 저하되기 때문에 이에 따라 복합재

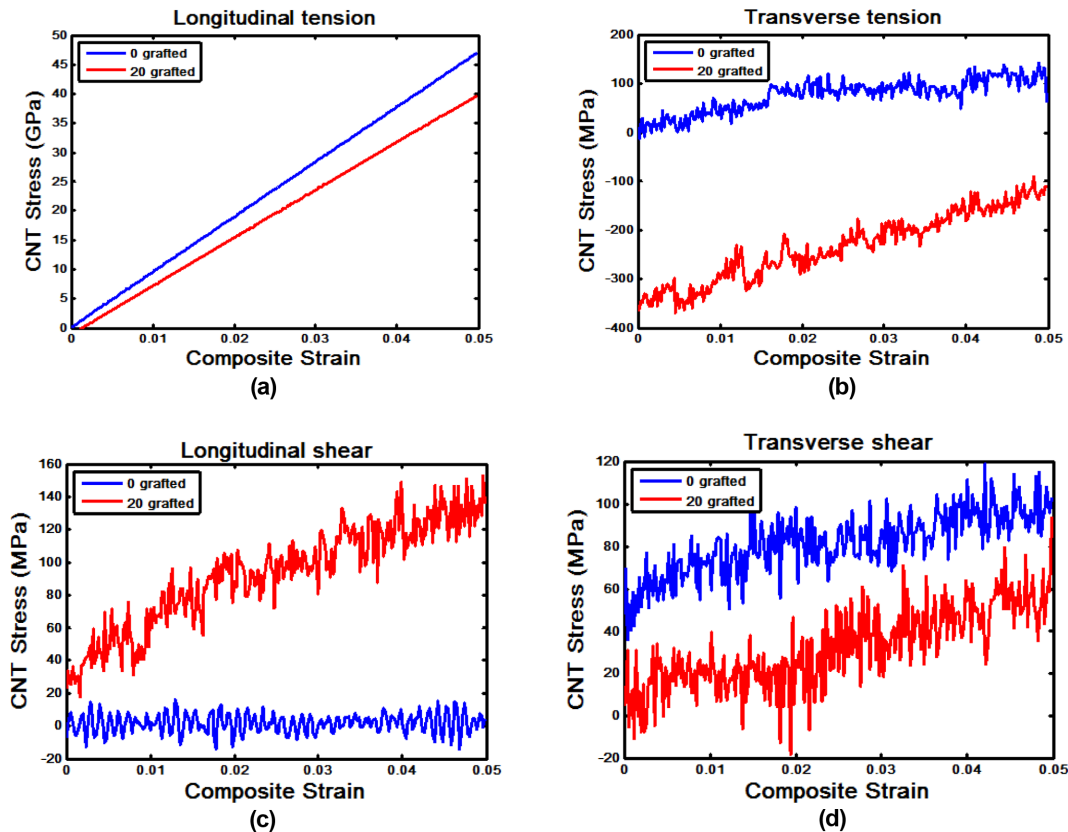


Fig. 4. Stress concentration in CNT according to the strain of composites: (a) Longitudinal tension, (b) Transverse tension, (c) Longitudinal shear, (d) Transverse shear

의 물성도 함께 저하되는 것으로 나타났다. 반면 가로방향 영률의 경우, 그래프팅 가공에 의해 계면에서의 횡방향 하중전달이 효과적으로 일어날 수 있으므로 나노복합재의 영률이 증가하게 된다. 길이 방향 전단계수의 경우, 가로방향 영률과 마찬가지로 그래프팅 가공에 의해 향상되는 결과를 보였다. 반면, 그래프팅 가공에 의한 면내 전단계수의 증가는 크게 두드러지지 않았다.

나노튜브가 임의로 배열되어 있다고 가정하고 계산한 등방성 물성의 경우, 그래프팅 가공에 의해 영률과 전단계수 모두 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 그래프팅 가공은 오히려 복합재의 물성을 감소시키기 때문에 바람직하지 않은 공정이라 할 수 있다. 그러나 본 연구에서 고려한 나노복합재 단위셀 구조는 나노튜브가 잘 분산되어 있는 상황을 가정하고 구성한 분자 모델이다. 따라서 그래프팅 가공에 의해서 분산성이 향상 되는 점에 대해서는 별도로 고려하지 않았다. 때문에 본 연구에서 도출된 결과만으로 그래프팅 가공이 두드러진 이점을 가지지 못한다고 판단할 수는 없다. 특히, 그래프팅 가공을 위해 표면 기능기화를 할 경우, 나노튜브의 용해도 파라미터(solubility parameter)가 개선 되어 나노튜브의 분산도가 크게 향상될 수 있다. 따라서 그래프팅 가공에 의한 영향을 보다 일반화하기 위해서는 이러한 인자들의 효과를 고려하는 것이 반드시 필요하다. 또한 본 연구에서 고려한 단일벽 나노튜브는 모든 탄소원자가 표면에 존재한다는 특징으로 인해 그래프팅 가공으로 나노튜브의 물성이 쉽게 저하된다. 반면, 다중벽 나노튜브의 경우, 동일한 그래프팅 가공 조건에서도 상대적으로 나노튜브의 물성이 저하되는 정도가 낮다. 따라서 향후 연구에서는 나노튜브의 이러한 구조적 특성을 고려하여 다중벽 나노튜브에 그래프팅 가공을 도입한 경우와의 비교 연구를 수행할 계획이다.

## 후 기

본 연구는 방위사업청이 지원하는 국방순수기초 연구의 연구비 지원으로 연구 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다. 또한 본 논문 초고의 편집작업과 데이터 정리에 도움을 준 중앙대학교 에너지공학과 이정하 연구원에게 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C., and Trauth, D., "Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-nanotube Composite," *Science*, Vol. 265, 1994, pp. 1212-1214.
2. Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Kopke, U., Fiedler, B., and Shulte, K., "Carbon Nanotube-reinforced Epoxy-composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, No. 15, 2004, pp. 2363-2371.
3. Yang, S., Yu, S., Kyoung, W., Hah, D.S., and Cho, M., "Multi-scale Modeling of Size-dependent Elastic Properties of Carbon Nanotube/polymer Nanocomposites with Interfacial Imperfections," *Polymer*, Vol. 5, No. 2, 2012, pp. 623-633.
4. Yang, S., Yu, S., and Cho, M., "Influence of Thrown-Sone-Wales Defects on the Interface Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polypropylene Composites by Molecular Dynamics Approach," *Carbon*, Vol. 5, 2013, pp. 133-143.
5. Qian, D., Dickey, E.C., Andrews, R., and Rantell, T., "Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbonnanotube-polystyrene Composites," *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 20, 2000, pp. 2868-2970.
6. Spitalsky, Z., Tasish, D., Papagelis, K., and Galiotis, C., "Carbon Nanotube-polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties," *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, 2010, pp. 357-401.
7. Liu, L., Etika, K.C., Liao K.S., Hess, L.A., Bergbreiter, D.E., and Grunlan J.C., "Comparison of Covalently and Noncovalently Functionalised Carbon Nanotubes in Epoxy," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 30, 2009, pp. 627-632.
8. Odegard, G.M., Gates, T.S., Wise, K.E., Park, C., and Siochi, E.J., "Constitutive Modeling of Nanotube-reinforced Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 1617-1687.
9. Yang, S., Yu, S., Ryu, J.M., Cho, J., Kyoung, W., Han, D.S., and Cho, M., "Nonlinear Multiscale Modeling Approach to Characterize Elastoplastic Behavior of CNT/polymer Nanocomposites Considering the Interphase and Interfacial Imperfection," *International Journal of Plasticity*, Vol. 41, 2013, pp. 124-146.
10. Seidel, G.D., and Lagoudas, D.C., "Micromechanical Analysis of the Effective Elastic Properties of Carbon Nanotube Reinforced Composites," *Mechanics of Materials*, Vol. 38, No. 8-10, 2006, pp. 884-907.
11. Bendsøe, M.P., and Kikuchi, N., "Generating Optimal Topologies in Structural Design Using a Homogenization Method," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 71, 1988, pp. 197-224.
12. Han, Y., and Elliott, J., "Molecular Dynamics Simulations of the Elastic Properties of Polymer/carbon Nanotube Composites," *Computational Materials Science*, Vol. 39, 2007, pp. 315-323.
13. Wei, C.Y., Srivastava, D., and Cho, K.J., "Structural Ordering in Nanotube Polymer Composites," *Nano Letters*, Vol. 4, No. 10, 2004, pp. 1494-1952.
14. Choi, H., Jung, H., Yu, J., and Shin, E.S., "Prediction of Thermos-mechanical Behavior for CNT/epoxy Composites Using Molecular Dynamics Simulation," *Composites Research*, Vol. 28, No. 5, 2015, pp. 260-264.
15. Yang, S., and Cho, M., "Scale Bridging Method to Characterize Mechanical Properties of Nanoparticle/polymer Nanocomposites," *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 4, 2008, pp. 043111.
16. Qiu, Y.P., and Weng, G.J., "On the Application of Mori-Tanaka Theory Involving Transversely Isotropic Spheroidal Inclusions," *International Journal of Engineering Science*, Vol. 28, No. 11,



- 1990, pp. 1121-1137.
17. Accelrys Inc. San Francisco.
  18. Sun, H., Mumby, S.J., Maple, J.R., and Hgler, A.T., "An abi initio CFF90 All-atom Force Field for Polycarbonates," *Journal of American Chemical Society*, Vol. 116, 1994, pp. 2978-2987.
  19. Plimpton, S., "Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, 1995, pp.1-19.
  20. Varshney, V., Patnaik, S.S., Roy, A.K., and Farmer, B.L., "Molecular Dynamics Study of Epoxy-Based Networks: Cross-Linking Procedure and Prediction of Molecular and Material Properties," *Macromolecules*, Vol. 41, No. 18, 2008, pp. 6837-6842.
  21. Hoover, W.G., "Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributuions," *Physical Review A*, Vol. 31, 1985, pp. 1695-1697.
  22. Hoover, W.G., "Constant-pressure Equations of Motion," *Physical Review A*, Vol. 34, 1986, pp. 2499-2500.
  23. Eshelby, J.D., "The Determination of the Elastic Field of and Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems," *Proceedings of Royal Society of London A*, 1957, pp. 376-396.
  24. Bhattacharya, B., and Lu, Q., "Effect of and Stone-Wales Defects on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Using Atomistic Simulation," *Nanotechnology*, Vol. 16, No. 4, 2005, pp. 555-566.
  25. [http://www.engineeringtoolbox.com/youn-modulus-d\\_417.html](http://www.engineeringtoolbox.com/youn-modulus-d_417.html)