

# 계면 결합력과 나노튜브의 응집에 따른 나노튜브/고분자 복합재의 탄소성 거동 예측에 대한 연구

양 승 화<sup>1</sup> · 유 수 영<sup>2</sup> · 류 정 현<sup>2</sup> · 조 맹 효<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>동아대학교 기계공학과, <sup>2</sup>서울대학교 기계항공공학부

## A Study on the Prediction of Elastoplastic Behavior of Carbon Nanotube/Polymer Composites

Seunghwa Yang<sup>1</sup>, Suyoung Yu<sup>2</sup>, Junghyun Ryu<sup>2</sup> and Maenghyo Cho<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, Dong-A University, Busan, 604-714, Korea

<sup>2</sup>School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, Korea

### Abstract

In this research, a parametric study to account for the effect of interfacial strength and nanotube agglomeration on the elastoplastic behavior of carbon nanotube reinforced polypropylene composites is performed. At first, the elastoplastic behavior of nanocomposites is predicted from molecular dynamics(MD) simulations. By combining the MD simulation results with the nonlinear micromechanics model based on the Mori-Tanaka model, a two-step domain decomposition method is applied to inversely identify the elastoplastic behavior of adsorption interphase zone inside nanocomposites. In nonlinear micromechanics model, the secant moduli method combined with field fluctuation method is used to predict the elastoplastic behavior of nanocomposites. To account for the imperfect material interface between nanotube and matrix polymer, displacement discontinuity condition is applied to the micromechanics model. Using the elastoplastic behavior of the adsorption interphase zone obtained from the present study, stress-strain relation of nanocomposites at various interfacial bonding condition and local nanotube agglomeration is predicted from nonlinear micromechanics model with and without the adsorption interphase zone. As a result, it has been found that local nanotube agglomeration is the most important design factor to maximize reinforcing effect of nanotube in elastic and plastic behavior.

**Keywords** : carbon nanotube, nanocomposites, nonlinear multiscale model, molecular dynamics, adsorption interphase

### 1. 서 론

탄소나노튜브를 첨가한 고분자 복합재는 나노튜브가 가진 우수한 기계적 강성과 열전도 계수, 전기전도성으로 인해 미량의 첨가만으로도 고분자 모재의 다양한 물성이 동시에 향상될 수 있어 다기능성이 요구되는 항공기, 자동차 부품, 전자패키징, 방열소재 등 다양한 분야에 적용될 수 있다(Ajayan *et al.*, 1994; Thostenson *et al.*, 2005). 나노튜브를 고분자 기지에 첨가한 효과가 극대화되기 위해서는 무엇보다도 나노튜브가 기지 내에 잘 분산되어 있어야 하며, 나노튜브와 고분자 기지가 완전한 결합상태를 가질 수 있도록 화학적으로 잘

결합되어 있어야 한다. 그러나 나노튜브 간의 높은 응집특성으로 인한 기지 내 분산의 어려움은 여전히 용매기반(solution-based) 화학적 제조기법에 있어서 극복 대상으로 존재하고 있다(Gojny *et al.*, 2004). 또한 나노튜브와 일반적인 공업용 고분자 수지 간의 재료계면(material interface)에서의 결합 특성은 반데르 발스 상호작용에 의해 지배되기 때문에 일반적으로 불완전 결합(weak bonding)상태를 가지는 것으로 알려져 있다(Qian *et al.*, 2000). 반면, 나노튜브를 비롯한 다양한 유무기 나노입자, 그래핀 등 수십 나노미터 이하의 특성길이를 가지는 입자들을 첨가하는 경우에는 첨가된 강화재 표면에서 고분자 기지가 높은 밀도를 가지면서 결정화되는 고

\* Corresponding author:

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

Received October 28 2013; Revised November 19 2013;

Accepted November 20 2013

©2013 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.

분자 흡착계면(adsorption interphase)이 형성되는데, 나노 복합체의 경우에는 흡착계면의 상대적 비율이 매우 커지게 되어 거시적 거동에 있어 흡착계면의 영향이 두드러지게 된다. 그러나 나노튜브의 뭉침(agglomeration)이나 불완전 계면효과는 궁극적으로는 흡착계면의 형성을 저해하거나, 흡착계면이 형성되었다고 해도 거시적 거동 향상에 있어서는 두드러진 영향을 보이지 못하게 한다.

이에 따라 나노튜브가 첨가된 고분자 복합체의 거시적 거동을 예측하기 위한 다양한 연구들이 수행되어 왔으며, 분자동역학, 복합재료 미시역학, 유한요소해석 기반 균질화 기법 등을 통해 상기한 다양한 인자들을 고려한 예측해들이 제시되어 왔다. Yang 등(2012)은 표면처리가 되지 않은 나노튜브/폴리프로필렌 복합체의 유효물성을 분자동역학 전산모사를 통해 예측하였고, 나노튜브와 고분자 기지 간의 계면 결합력이 복합재료 미시역학에 있어서 완전결합 조건(perfect bonding condition)을 가정할 수 없음을 제시하였다. Yanase와 Ju (2013)는 고분자 기지 내에 분산된 나노튜브의 형태가 변화하는 경우에 대한 물성 저하 현상을 미시역학 모델을 통해 예측하였다. 또한 Barai와 Weng(2011)은 나노튜브가 고분자 수지 내에서 뭉치는 현상과 나노튜브와 고분자 간 불완전 결합 상태가 나노복합체의 탄소성 거동에 미치는 영향을 고려하기 위해 나노복합체를 거시적 영역과 미시적 영역으로 분할하는 2단계 해석기법을 제안하였다. 그러나 상기한 연구결과를 비롯하여 대부분의 연구들은 고분자 흡착계면의 영향을 고려하지 않았거나, 고분자 흡착계면의 거동을 임의적으로 가정하였다.

따라서 본 연구에서는 분자동역학 전산모사 기법과 시컨트 계수 방법을 적용한 Mori-Tanaka 모델 기반 비선형 미시역학 모델의 순차적 연계를 통해 고분자 흡착계면의 탄소성 거동을 역으로 도출하는 멀티스케일 해석기법을 제안한다. 또한 흡착계면의 존재 유무에 따른 나노복합체의 탄소성 거동 변화, 나노튜브의 응집현상에 따른 거동변화와 이에 대한 흡착계면의 효과, 그리고 나노튜브의 표면처리나 가교 등에 의한 재료계면 특성 변화에 따른 나노복합체의 탄소성 거동 변화에 대한 파라메트릭 연구를 수행하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 분자모델링과 분자동역학 전산모사

본 연구에서는 (15,0)의 손대칭성(chirality)을 가지는 지그재그 형 나노튜브와 폴리프로필렌을 각각 강화재와 기지재로 고려하였고 분자구조는 Fig. 1에 주어져 있다. 나노튜브

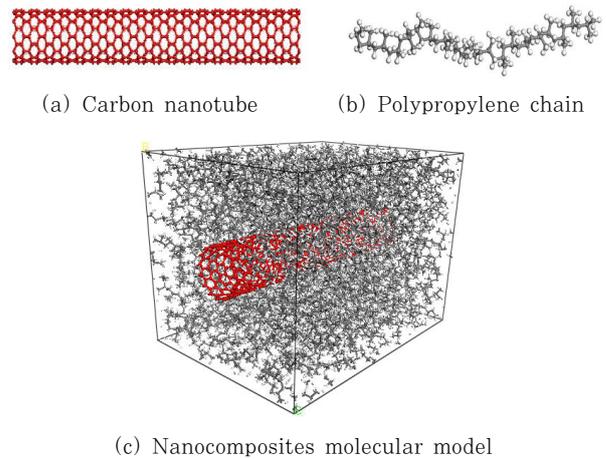


Fig. 1 Molecular Structure of (a) Carbon nanotube, (b) Polypropylene chain, (c) Nanocomposites

의 체적분율은 대기압과 200K의 온도조건에서 6.9%를 가지도록 모델링하였으며, 나노튜브의 표면에는 어떠한 기능기와 결합도 없는 완전한 나노튜브 구조를 가지는 것으로 가정하고 모델링하였다. 나노튜브/고분자 복합체의 모델링과정은 다음과 같다.

먼저 밀도가 0.83g/cc인 비정질 폴리프로필렌을 구성하고 공액경사기법(conjugate gradient method)을 이용하여 포텐셜 에너지를 최소화하였다. 이후 폴리프로필렌 단위 셀 정중앙에 탄소나노튜브가 심겨지도록 하였으며, 이 때 나노튜브는 무한한 길이를 가진다고 가정하기 위해 나노복합체 단위 셀 구조에 주기경계조건을 부여하였다. 이후 포텐셜 에너지 최소화 과정을 다시한번 거쳐 나노복합체 내 재료계면에 인접한 원자들이 안정된 구조를 가지도록 하였다. 이후 대기압과 200K의 온도에서 평형상태에 이르도록 하기 위해 Nosé-Hoover의 확장된 해밀토니안 방법을 적용한 등온-등압 전산모사를 3나노 초 동안 1펨토 초의 시간 스텝으로 수행하였다. 또한 나노튜브가 첨가되지 않은 비정질 폴리프로필렌을 독립적으로 구성하였고, 마찬가지로 방법으로 평형화 과정을 거쳤다. 평형상태에 이른 나노복합체와 폴리프로필렌의 구조정보는 Table 1에 요약하였다.

평형상태에 이른 나노복합체와 폴리프로필렌의 응력-변형률 곡선을 도출하기 위해 0.0002/ps의 변형도율로 인장과 전단 테스트를 수행하였으며, 이를 각각 3회 반복하여 결과의 정확성을 높였다. 인장/전단 테스트는 나노복합체의 진변형률을

Table 1 composition of nanocomposites and polypropylene matrix

Volume fraction	CNT diameter(Å)	Cell length(Å)	No. of PP chains	Cell density (g/cc)
0.69	11.58	62.80	88	0.88
0	-	35.81	30	0.83

15%에 이를 때까지 수행하였다. 본 연구에서 고려한 나노복합재 분자모델은 나노튜브가 한 방향으로 정렬되어 있기 때문에 가로등방성을 나타내게 된다. 따라서 각 방향으로의 인장과 각 면에서의 전단테스트 결과를 변형률-시컨트 계수 관계의 데이터로 변환하여 각각의 변형률에서의 가로등방성 시컨트 강성 행렬을 구성하였고, 이를 방향 평균한 유효등방성 강성행렬로부터 유효등방성 응력-변형률 데이터로 전환하는 과정을 거쳤다. 또한 분자동역학 전산모사에서 도출된 폴리프로필렌의 응력-변형률 선도는 다음과 같이 Ludwik 모델로 근사하였다.

$$\sigma_e = \sigma_y + h(\epsilon^p)^n \quad (1)$$

여기서, 항복응력  $\sigma_y$ 와 강도계수  $h$  그리고 경화지수  $n$ 의 값은 분자동역학 결과를 비선형 최소사승법으로 근사하여 결정하였다.

### 2.2 비선형 미시역학 모델

나노복합재의 탄소성 거동을 예측하기 위한 미시역학 모델은 Qui와 Weng(1992)이 제안한 시컨트 계수방법을 적용하였고, Mori-Tanaka 모델(Mori and Tanaka, 1973)을 나노복합재의 탄성계수와 시컨트계수를 계산하는 미시역학 모델로 도입하였다. 또한, 나노튜브와 폴리프로필렌 간의 불완전 결합상태를 고려하기 위해 Qu(1993)에 의해 제시된 변위 불연속 조건을 Mori-Tanaka 모델에 적용한 수정된 Mori-Tanaka 모델을 적용하였다. 수정된 Mori-Tanaka 모델에서 유효등방성 탄성행렬은 다음과 같이 정의되며,

$$\{C\} = (f_m C_m + f_p \{C_p : A_p\}) : (f_m I + f_p \{A_p\} + f_p \{R : C_p : A_p\})^{-1} \quad (2)$$

여기서,  $f$ 와  $C$ 는 각각 체적분율과 강성행렬, 하첨자  $m$ 과  $p$ 는 각각 기지와 강화재(본 연구에서는 폴리프로필렌과 나노튜브),  $A_p$ 는 강화재의 변형률 집중텐서, 그리고  $R$ 은 불완전 계면의 컴플라이언스 행렬로써 재료계면이 완전결합을 하는 경우에는 0이 된다. Hill(1965)의 표기법에 따르면, 복합재의 팽창계수와 전단계수는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\kappa_c = \frac{f_m \kappa_m + f_p \xi^{CA}}{f_m + 3f_p \xi^{CA} + 3f_p \xi^{RCA}} \quad (3)$$

$$\mu_c = \frac{f_m \mu_m + f_p \eta^{CA}}{f_m + 3f_p \xi^{CA} + 3f_p \eta^{RCA}}$$

여기서,  $\xi$ 와  $\eta$ 는 강화재와 기지의 탄성계수 및 Eshelby 텐서 성분과 관계된 항들로서 Yang 등(2013)에 잘 제시되어 있다. 또한 식 (3)에서 상첨자  $RCA$ 가 들어간 항은 재료계면의 결합이 불완전 할 경우에만 정의되며, 완전결합을 할 경우에는 모두 0이 된다.

복합재의 비선형 거동을 선형화하기 위한 시컨트 계수 방법에서는 기지의 응력-변형률 관계로부터 시컨트 탄성계수와 시컨트 전단계수를 정의하며, 소성변형을 하는 경우 기지의 시컨트 계수와 강화재의 탄성계수로부터 복합재의 시컨트 탄성계수를 계산하고 이 때의 응력값을 계산하는 과정을 통해 복합재의 응력-변형률 곡선을 순차적으로 도출한다. Ludwik 모델로 근사된 폴리프로필렌 기지의 시컨트 영률과 시컨트 전단계수는 다음과 같다

$$E_m^s = \frac{1}{\frac{1}{E_m} + \frac{\epsilon^p}{\sigma_y + h(\epsilon^p)^n}}, \quad \mu_m^s = \frac{E_m^s}{2(1 + \nu_m^s)} \quad (4)$$

또한 재료의 소성거동이 정수압 응력에 영향을 받지 않는 von-Mises 재료의 경우 시컨트 팽창계수와 시컨트 포아송비는 다음을 만족한다.

$$\kappa_m^s = \frac{E_m^s}{3(1 - \nu_m^s)}, \quad \nu_m^s = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} - \nu_m\right) \frac{E_m^s}{E_m} \quad (5)$$

복합재의 시컨트 탄성계수들로부터 응력-변형률 선도를 도출하기 위해서는 시컨트 탄성계수에 해당하는 응력 값을 계산해야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 Hu(1996)에 의해 제안된 장 섭동법(field fluctuation)을 사용하였고, 복합재 내 기지의 von-Mises응력과 복합재의 von-Mises 응력 및 정수압 응력과의 관계식은 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{\sigma}_m^e = \left\{ \frac{1}{f_m} \left( 3 \left( \frac{\mu_m}{\kappa_c} \right)^2 \frac{\partial \kappa_c}{\partial \mu_m} \bar{\sigma}^{-m2} + \left( \frac{\mu_m}{\mu_c} \right)^2 \frac{\partial \mu_c}{\partial \mu_m} \bar{\sigma}^{-e2} \right) \right\} \quad (6)$$

여기서,  $\bar{\sigma}^m$ 과  $\bar{\sigma}^e$ 는 각각 복합재의 정수압 응력과 von-Mises 응력을 의미한다.

나노복합재가 12%의 변형률을 가지는 동안 탄소나노튜브는 선형탄성 거동을 한다고 가정하였다. 나노튜브의 등가 연속체 구조를 속이 차 있는 실린더 구조로 가정할 경우 나노튜브의 강성행렬 역시 가로등방성을 가지게 된다. (15,0) 나노튜브의 탄성계수들은 Yang 등(2012)이 분자동역학을 통해 계산한 결과값들을 사용하였으며,  $E_L$ ,  $E_T$ ,  $G_L$ ,  $G_T$ ,  $K_T$ 가 각각 775, 64, 378, 17, 281GPa이다.

### 2.3 흡착계면의 탄소성 거동 해석

Mori-Tanak 모델의 일반적인 적용과는 달리, 본 연구에서는 나노복합체의 탄소성 거동으로부터 나노복합체를 구성하는 흡착계면의 탄소성 거동을 역으로 예측하는 방법을 적용하며, 이를 위해 2단계 영역분할 기법을 사용하였다. 나노복합체 내부의 폴리프로필렌은 흡착계면이 형성되어 있기 때문에 순수한 폴리프로필렌과는 다른 거동을 보이는 새로운 유효기지영역으로 정의할 수 있다. 따라서 1단계 해석에서는 나노튜브가 유효기지 내에 불완전 결합력을 가진 상태로 존재하는 경우에 대해 비선형 미시역학 모델로부터 예측한 응력-변형률 거동이 분자동역학 전산모사 결과와 일치한다는 조건으로부터 유효기지의 탄소성 거동을 역으로 도출한다. 따라서 식 (6)의 좌변은 유효기지의 von-Mises 응력이 되며, 우변의 계산에는 복합체의 응력이 사용된다.

1단계 해석에서 정의된 유효기지는 순수한 폴리프로필렌과 흡착계면의 영역을 모두 포함하고 있으므로 흡착계면과 순수기지로 구성된 복합체로 가정할 수 있다. 이 경우, 1단계 해석과는 달리 흡착계면과 기지가 완전히 결합되었다고 봐야한다. 따라서 2단계 해석에서는 1단계 해석에서 도출된 유효기지의 응력-변형률 관계식이 재료계면이 완전결합된 상태를 가정한 비선형 미시역학 모델 예측해와 일치한다고 가정하여 흡착 계면의 탄소성 거동을 역으로 도출해 낸다. 2단계 해석에서는 식 (6)의 좌변을 흡착계면의 응력으로 두어야 하며, 우변의 계산을 위해서는 1단계 해석에서 도출된 유효기지의 응력 값이 사용된다. 2단계 해석을 통해 흡착 계면의 응력-변형률 선도가 구해지면, 이후의 해석에서는 흡착계면의 효과를 반영한 다양한 응력-변형률 관계식을 미시역학 모델의 적용만으로 효과적으로 예측해볼 수 있다. 본 연구에서 적용한 2단계 영역분할 기법의 보다 자세한 내용은 Yang 등 (2013)의 논문에 잘 제시되어 있다.

### 2.4 나노튜브의 응집을 고려한 2중 스케일 해석

본 연구에서는 나노튜브가 기지 내에 고르게 분산되지 못하고 국부적으로 뭉쳐있는 미세 구조의 영향을 고려하기 위해 2중 스케일 해석기법을 추가적으로 도입하였다. Fig. 2는 실제 제조된 나노복합체의 미세구조의 전자투과 현미경 사진 (Menzer *et al.*, 2011)과 이러한 구조를 반영하기 위한 등가의 미세구조 모델의 개요를 나타낸다. 나노튜브가 국부적으로 응집된 경우 응집된 영역은 나노튜브의 상대적인 체적분율이 매우 높은 나노복합체 구조로 볼 수 있으며, 따라서 Fig. 2(b)와 같이 전체 나노복합체 미세 구조를 나노튜브가

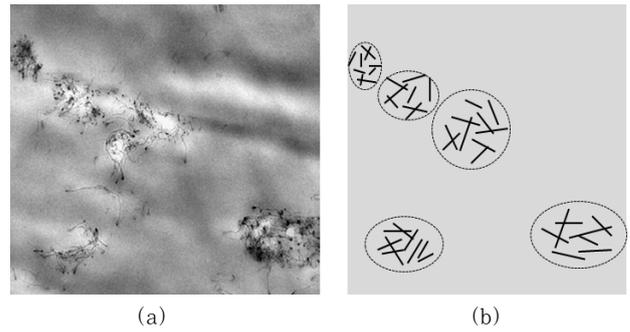


Fig. 2 (a) TEM image of locally agglomerated multiwalled carbon nanotube in polymer resin, (b) Definition of two-scale micromechanics model to account for the agglomeration of carbon nanotube.

응집된 복합체(미세 스케일)가 기지 내에 첨가된(거시 스케일) 형태로 가정할 수 있다. 이에 따라 나노튜브가 응집된 영역이 전체 복합체 영역에서 차지하는 체적분율을  $f_{agl}$ , 그리고 응집된 영역 내에서 나노튜브가 차지하는 체적분율을  $f_p^{agl}$ 로 정의하면 다음의 관계가 성립한다.

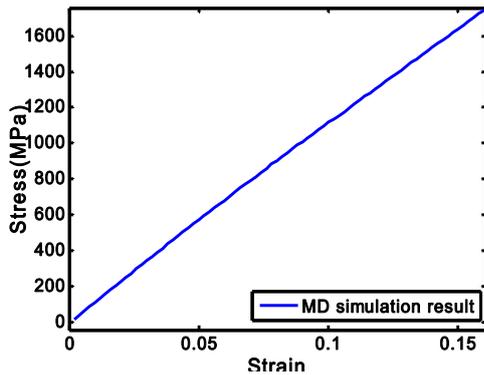
$$f_{agl} + f_m = 1, \quad f_p = f_{agl} f_p^{agl} \quad (7)$$

따라서 응집영역의 체적분율이 1이 되면 전체 복합체에 대한 나노튜브의 체적분율과 응집된 영역 내에서의 나노튜브의 체적분율이 같아지므로 균일한 분포상태를 의미한다. 전체 복합체 영역에 대한 나노튜브의 체적분율이 고정된 상태에서 응집된 영역의 체적분율이 1보다 작아지게 되면, 응집된 영역에서의 나노튜브의 체적분율은 증가한다. 나노튜브가 응집되는 경우에는 흡착영역의 형성이 바뀔 수 있고 또한 높은 체적분율을 가짐으로 인한 농후분포 효과(non-dilute concentration effect)가 발생할 수 있다(Yang *et al.*, 2009). 이러한 인자들의 영향에 대한 고려는 분자동역학 전산모사를 통한 보다 엄밀한 수준의 해석이 필요하기 때문에 본 연구에서는 나노튜브가 응집된 영역의 체적분율  $f_{agl}$ 이 60%이상인 경우에 대해서만 한정하였다. 또한 나노튜브가 응집된 영역에서는 나노튜브와 고분자 간 계면의 불완전 결합을 고려하였고, 응집된 영역이 고분자 기지 내에 존재하는 거시스케일 거동에서는 응집된 영역과 고분자 기지 간 결합은 완전하다는 조건을 적용하였다.

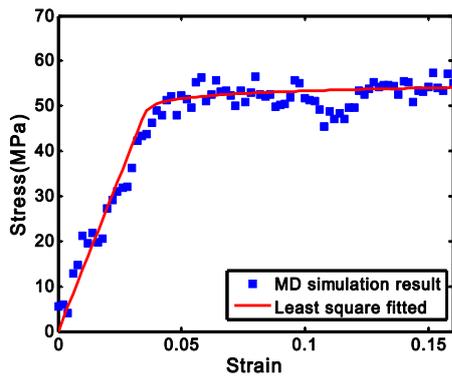
### 2.5 결과 및 토의

분자동역학 전산모사를 통해 도출된 나노복합체와 폴리프로필렌의 유효등방성 응력-변형률 선도는 Fig. 3에 주어졌다. 나노복합체의 응력-변형률 선도는 거의 선형에 가깝게

나타나며, 폴리프로필렌의 경우 선형 탄성 구간과 항복 그리고 이후의 경화 거동이 비교적 잘 구분되어 나타난다. 나노 복합재의 응력-변형률 곡선이 선형에 가까운 이유는 탄소나노튜브와 폴리프로필렌 간의 탄성계수 값이 매우 크게 나타나며, 나노튜브의 길이방향 강성인  $E_L$ 의 값이 775GPa로 매우 커서 전체적인 거동에 지배적인 영향을 미치고 있기 때문이다. 따라서 복합재 내 폴리프로필렌이 소성거동을 하고



(a) Nanocomposites



(b) Polypropylene

Fig. 3 Stress-strain curves of (a) Nanocomposites, and (b) Pure polypropylene obtained from molecular dynamics simulations.

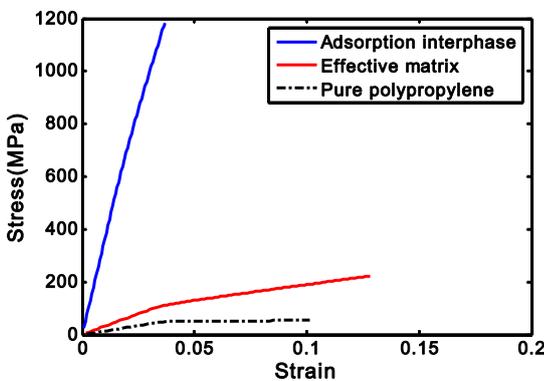


Fig. 4 Stress-strain curves of adsorption interphase, effective matrix, and pure polypropylene. Interfacial compliance = 3nm/GPa.

있는 경우에도 복합재의 거시적 응력-변형률 곡선에서는 이러한 거동이 자세히 관찰되지 않게 된다.

폴리프로필렌의 응력-변형률 곡선을 Ludwik 모델로 근사한 결과 역시 Fig. 3(b)에 함께 주어져 있으며, Ludwik 모델에서 정의된 계수  $h$ 와  $n$ 은 각각 15.91MPa와 0.092이며, 폴리프로필렌 기지의 항복응력, 영률, 전단계수는 각각 41MPa, 1.379GPa, 0.519GPa이다.

2단계 영역분할 기법을 통해 도출된 유효기지와 흡착계면의 응력-변형률 곡선은 Fig. 4에 주어져 있으며, 나노튜브와 흡착계면 간의 불완전 결합을 묘사하는 컴플라이언스의 값은 3nm/GPa로 하였다. 흡착계면을 포함하고 있는 유효기지의 거동은 순수한 폴리프로필렌보다 높은 강성과 항복응력값을 가지게 된다. 또한 2단계 영역분할 방법에서 도출되는 흡착계면과 유효기지의 거동은 불완전계면을 묘사하는 컴플라이언스 값에 따라서 다르게 나타나는데, 컴플라이언스 값이 0이 되는 경우에는 완전결합 조건이 되기 때문에 유효기지의 거동은 순수한 폴리프로필렌의 거동에 가까워진다. 나노튜브와 폴리프로필렌 간의 재료계면이 정확히 어떠한 컴플라이언스 값을 가지는지는 알 수 없지만, 나노튜브와 폴리프로필렌 간의 계면 결합이 불완전하다는 것은 분명하기 때문에, 유효기지의 거동이 순수한 기지의 거동과는 다르다는 결과는 타당하다고 할 수 있다. 나노튜브와 폴리프로필렌 간 재료계면의 컴플라이언스를 좀 더 명확하게 얻기 위해서는 분자동역학이나 양자역학적 계산이 수행될 필요가 있으며, 이는 향후 연구에서 고려할 계획이다.

2단계 영역분할 방법을 통해 도출된 흡착계면의 응력-변형률 곡선을 이용하여 흡착계면의 유무 및 나노튜브의 국부적 응집에 따른 거시적 거동 변화에 대한 파라메트릭 연구를 수행할 수 있다. 본 연구에서는 나노튜브와 고분자 기지 간 가교결합(cross linking)이나 나노튜브의 기능기화(functionalization) 또는 나노튜브의 결합 등 나노튜브와 고분자 간 상호작용력을 높이는 인자에 대한 고려는 하지 않았다. 그러나 실제 제조되는 나노복합재의 경우, 나노튜브의 분산성 향상이나 재료계면의 불완전성을 개선하기 위한 방법으로 다양한 표면처리와 가교결합들을 형성시켜 제조된다. 이러한 화학적 처리방법이 적용되는 경우에는 흡착계면이 존재함과 동시에 계면의 불완전 결합이 상당히 개선되는 효과를 가지게 된다. 따라서 2단계 영역분할 기법에서 도출된 흡착계면의 응력-변형률 관계를 이용하여 나노튜브와 고분자 간 재료계면이 향상되는 경우에 대한 복합재의 응력-변형률 곡선을 Fig. 5에 도시하였으며, 흡착계면을 고려하지 않은 결과와 함께 비교하였다. 먼저 나노튜브와 고분자 간 재료계면이 완전한 결합조건을 가지는 경우, 흡착계면을 고려한 경우와 그렇지 않은 경

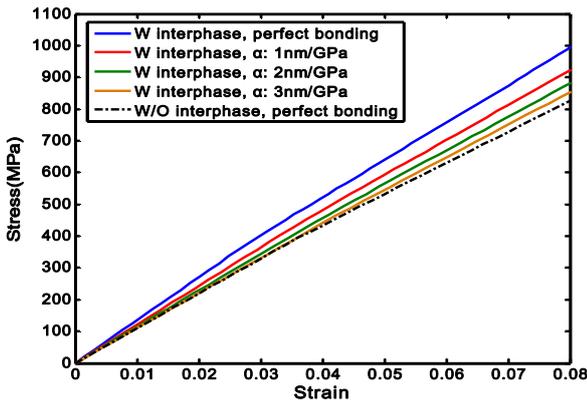
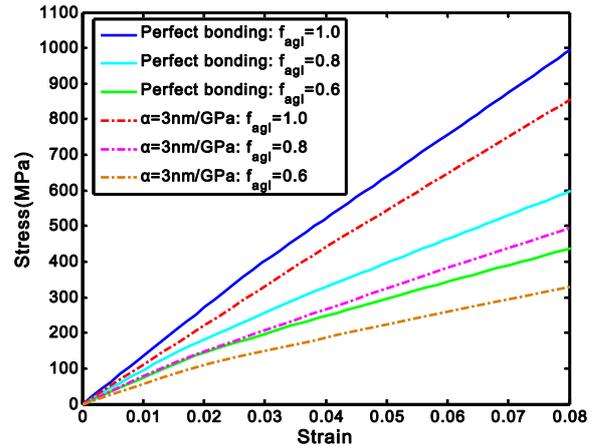


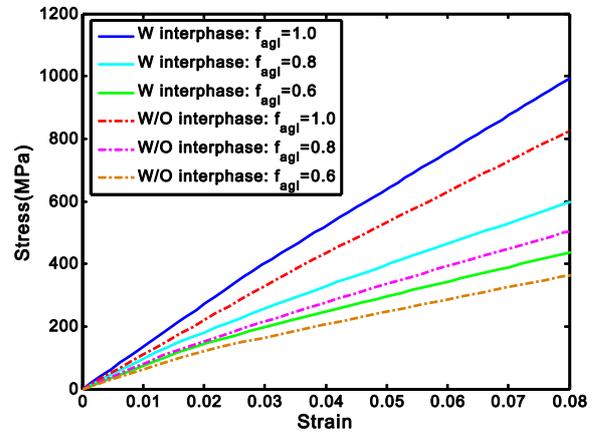
Fig. 5 Stress-strain curve of nanocomposites at various interfacial compliance condition with and without material interphase zone.

위의 거동은 8%의 변형률 상태에서 약 200MPa 정도로 응력 값의 차이가 나게 된다. 흡착계면을 고려한 경우, 재료계면의 컴플라이언스 값이 증가할수록 응력-변형률 곡선은 점차 흡착계면이 존재하지 않는 경우에 대한 예측해에 가까워진다. 이로부터 나노복합재 내부에 존재하는 흡착계면이 나노복합재의 탄소성 거동을 향상시키는 효과를 극대화하기 위해서는 나노튜브의 표면에 적절한 표면처리나 계면 가교 등의 화학적 처리를 함으로써 재료계면에서의 결합력을 높이는 방법이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있다.

마지막으로 나노튜브가 국부적으로 응집되는 경우에 대한 나노복합재의 응력-변형률 변화를 관찰하였다. 전체 나노복합재 영역에 대한 나노튜브의 체적분율은 6.9%로 고정된 상태에서 나노튜브가 국부적으로 응집된 영역의 체적분율  $f_{agl}$ 이 1.0, 0.8, 0.6으로 변화하는 세 가지 경우에 대해 고려하였으며,  $f_{agl}$  1.0인 경우는 모든 나노튜브가 균일하게 분포하게 되고 1.0보다 작아지는 경우에는 국부적으로 응집된 경향이 강해짐을 의미한다. 응집계면의 응력-변형률 거동은 Fig. 5에서 사용된 데이터와 동일한 데이터를 사용하였다. 먼저 응집계면이 존재하는 상태에서 재료계면이 완전히 결합된 경우와 재료계면의 컴플라이언스가 3nm/GPa인 경우에 대한 나노복합재의 응력-변형률 선도는 Fig. 6(a)에 나타내었다. 재료계면의 결합정도에 상관없이 나노튜브의 응집된 정도가 증가할 경우, 나노복합재의 응력은 점차 감소하게 된다. 이는 실제 제조된 나노복합재에서 나노튜브의 응집이 나타나는 경우 강화효과가 미미하게 나타나는 것과 정성적으로 잘 일치하는 결과이다. 특히  $f_{agl}$ 이 1.0에서 0.8로 감소하는 경우가 0.8에서 0.6으로 감소하는 경우보다 전체적인 응력값의 감소가 더 큰데, 이는 응집된 영역에서는 상대적으로 나노튜브의 체적분율이 커지기 때문에, 약간의 농후분포 효과가 나타나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한 나노복합재료의 응력-변형률



(a)



(b)

Fig. 6 Stress-strain curve of nanocomposites considering local agglomeration of nanotube inside the matrix. (a) Effect of interfacial imperfection and local agglomeration of nanotube, (b) Effect of interphase zone and local agglomeration of nanotube

선도는 재료계면의 불완전 결합에 의한 응력감소 보다는 나노튜브의 응집에 보다 민감하게 변화하게 된다. 따라서 재료계면의 불완전 결합이 존재하더라도, 나노튜브를 충분히 분산시키는 경우 전체적인 물성 저하를 크게 감소시킬 수 있다. 실제로 나노튜브를 화학적인 방법으로 기능기화시키는 과정은 나노튜브와 고분자 간의 계면결합력 향상뿐만 아니라 나노튜브의 기지 내 분산성 또한 개선시키기 위한 것이 목적이다. 따라서 이러한 화학적 개질 방법의 적용은 미시역학적인 측면에서 볼 때는 상당한 물성개선 효과를 가져 올 수 있음을 의미한다.

재료계면의 결합이 완전한 경우, 흡착계면의 고려 유무와 나노튜브의 국부적 응집의 정도에 따른 나노복합재의 응력-변형률 관계는 Fig.6(b)에 제시하였다. 흡착계면이 형성되지 않은 상태에서 나노튜브가 국부적으로 응집하는 경우와 대비

할 때, 고분자 흡착계면이 효과적으로 형성되고 나노튜브가 고르게 잘 분산되는 경우의 응력값을 비교하면, 8%의 변형률에서 약 700MPa 정도의 차이가 남을 알 수 있다. 또한 흡착계면의 형성 유무에 따른 물성 저하보다는 나노튜브의 국부적 응집정도 변화에 따라 전체적인 응력 값이 보다 민감하게 변화하는 것으로 나타났다. 따라서 나노복합재의 미세 구조를 설계하는 관점에서는 나노튜브가 기지 내에 잘 분산 되도록 하는 것이 가장 중요한 인자라고 볼 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 나노튜브가 강화재로 첨가된 폴리프로필렌 복합재의 탄소성 거동 예측을 분자동역학 전산모사를 통해 예측하였고, 이를 보다 효율적으로 예측할 수 있는 비선형 브리징 모델을 제안하였다. 나노복합재의 거시적 거동에 영향을 미치는 인자로 재료계면의 불완전성과 고분자 기지가 나노튜브 주위에서 뭉치면서 형성되는 흡착계면의 영향을 별도의 인자로 고려하였고, 흡착계면의 탄소성 거동을 예측하기 위한 2단계 역해석 기법을 적용하였다. 제안된 모델의 적용을 통해 재료계면의 불완전 정도에 따른 흡착계면의 탄소성 거동의 조합을 효과적으로 도출할 수 있었다.

흡착계면의 탄소성 거동 데이터를 이용하여 나노튜브의 표면처리에 따른 재료계면 물성 변화, 그리고 나노튜브의 국부적 응집에 따른 나노복합재의 응력-변형률 곡선을 예측하였다. 흡착계면이 잘 형성된 상태에서 나노튜브와 고분자 기지 간 결합력이 완전하다고 가정할 수 있는 경우 가장 높은 응력을 지지할 수 있음을 확인하였고, 흡착계면이 형성되어 있는 경우에도 재료계면의 결합력이 불완전할 경우, 흡착계면의 효과가 상쇄됨을 확인하였다. 또한 나노튜브가 복합재 내에서 국부적인 응집을 하는 경우, 나노복합재의 전체적인 물성이 크게 저하되는 결과를 나타냈다. 특히 재료계면 결합력, 흡착계면의 형성여부, 그리고 나노튜브의 국부적 응집이라는 세 변수 중에서 나노튜브의 국부적 응집이 가장 지배적인 요소로 작용함을 확인하였다. 본 연구에서 제시한 방법론과 결과는 다양한 화학적 처리 및 나노튜브의 결합과 같이 미세한 스케일에서 고려해야 될 인자들이 거시적 거동에 미치는 영향을 효율적으로 예측하는데 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

### 감사의 글

본 연구는 동아대학교 연구비 지원에 의해 수행되었으며 관계자들에게 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Ajayan, P.M., Stephano, O., Colliex, C., Trauth, D. (1994) Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composites, *Science*, 265, pp.1212~1214.
- Barai, P., Weng, G.J. (2011) A Theory of Plasticity for Carbon Nanotube Reinforced Composites, *International Journal of Plasticity*, 27, pp.539~559.
- Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Kopke, U., Fiedler, B., Shulte, K. (2004) Carbon Nanotube-reinforced Epoxy-composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content, *Composites Science and Technology*, 64, pp.2363~2371.
- Hu, G.K. (1996) A method of Plasticity for General Aligned Spheroidal Void or Fiber-reinforced Composites, *International Journal of Plasticity*, 12, pp.439~449.
- Hill, R. (1965) Continuum Micro-mechanics of Elastoplastic Polycrystals, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 13, pp.89~101.
- Katharina, M., Beate, K., Regine, B., Bernd, K., Roland, W., Betra, Pötschke. (2011) Percolation Behaviour of Multiwalled Carbon Nanotubes of Altered Length and Primary Agglomerate Morphology in Melt Mixed Isotactic Polypropylene-based Composites, *Composites Science and Technology*, 71, pp.1936~1943.
- Mori, T., Tanaka, K. (1973) Average Stress in Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions, *Acta Metallurgica*, 21, pp.571~574.
- Qian, D., Dickey, D.C., Andrews, R., Rantell, T. (2000) Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-polystyrene composites, *Applied Physics Letters*, 20, pp.2868~2870.
- Qu, J. (1993) Eshelby Tensor for Elastic Inclusion with Slightly Weakened Interface, *Journal of Applied Mechanics*, 60, pp.1048~1050.
- Qui, Y.P., Weng, G.J. (1992) Theory of Plasticity for Porous Materials and Particle-reinforced Composites, *Journal of Applied Mechanics*, 59, pp.261~268.
- Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.W. (2005) Nanocomposites in Context, *Composites Science and Technology*, 65, pp.491~516.
- Yanase, K., Moriyama, S., Ju, J.W. (2013) Effects of CNT Waviness on the Effective Elastic Responses

- of CNT-reinforced Polymer Composites, *Acta Mechanica*, 224, pp.1351~1364.
- Yang, S., Yu, S., Cho, M.** (2009) A Study on the Development of Multiscale Bridging Method Considering the Particle Size and Concentration Effect of Nanocomposites, *Journal of the Computational Structural Engineering Institute of Korea*, 22(4), pp.343~348
- Yang, S., Yu, S., Kyoung, W., Han, D.S., Cho, M.** (2012) Multiscale Modeling of Size-dependent Elastic Properties of Carbon Nanotube/polymer Nanocomposites with Interfacial Imperfections, *Polymer*, 53, pp.623~633.
- Yang, S., Yu, S., Ryu, J., Cho, J., Kyoung, W., Han, D., Cho, M.** (2013) Nonlinear Multiscale Modeling Approach to Characterize Elastoplastic Behavior of CNT/polymer Nanocomposites Considering the Interphase and Interfacial Imperfection, *International Journal of Plasticity*, 41, pp.124~146.

---

## 요 지

본 연구에서는 탄소나노튜브와 폴리프로필렌 기지 간 계면결합력과 나노튜브의 국부적 응집에 따른 나노복합재의 탄소성 거동 변화에 대한 파라메트릭 연구를 수행한다. 나노복합재의 탄소성 거동 예측을 위해 분자동역학 전산모사를 수행하고, 분자동역학 결과와 Mori-Tanaka 모델을 적용한 비선형 미시역학 모델을 연계하여 나노복합재 내 흡착계면의 탄소성 거동을 역으로 도출하는 2단계 영역분할 기법을 적용하였다. 미시역학 모델에서는 시컨트 계수방법을 Mori-Tanaka 모델에 적용하여 나노복합재의 비선형 거동을 예측하는 방법을 적용하였으며, 나노튜브와 기지 간 재료계면의 불완전 결합을 고려하기 위해 변위 불연속 조건을 적용하였다. 흡착영역을 고려한 미시역학 모델을 통해 흡착계면의 유무 및 재료계면 결합력 변화 그리고 나노튜브의 국부적 응집현상에 따른 나노복합재의 응력-변형률 관계를 예측하였다. 그 결과 나노튜브의 국부적 응집이 나노복합재의 강화효과를 저하시키는 가장 중요한 변수임을 확인하였다.

**핵심용어** : 탄소나노튜브, 나노복합재, 비선형 미시역학, 분자동역학, 흡착계면