

## 열경화성 에폭시 기지의 흡습탄성 거동에 관한 분자동역학 전산모사

권선영\* · 이만영\*\* · 양승화\*†

# A Molecular Dynamics Simulation Study on Hygroelastic behavior of Thermosetting Epoxy

Sunyoung Kwon\*, Man Young Lee\*\*, Seunghwa Yang\*†

**ABSTRACT:** In this study, hygroelastic behavior of thermosetting epoxy is predicted by molecular dynamics simulations. Since consistent exposures to humid environments lead to macroscopic degradation of polymer composite, computational simulation study of the hygroscopically aged epoxy cell is essential for long-time durability. Therefore, we modeled amorphous epoxy molecular unit cell structures at a crosslinking ratio of 30, 90% and with the moisture weight fraction of 0, 4 wt% respectively. Diglycidyl ether of bisphenol F (EPON862) and triethylenetetramine (TETA) are chosen as resin and curing agent respectively. Incorporating equilibrium and non-equilibrium ensemble simulation with a classical interatomic potential, various hygroelastic properties including diffusion coefficient of water, coefficient of moisture expansion (CME), stress-strain curve and elastic modulus are predicted. To establish the structural property relationship of pure epoxy, free volume and internal non-bond potential energy of epoxy are examined.

**초 록:** 본 연구에서는 대표적인 열경화성 재료인 에폭시 기지의 흡습탄성 거동을 예측하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 고분자 복합재가 오랜 시간 동안 흡습환경에 지속적으로 노출될 경우, 거시적 물성의 저하가 발생하기 때문에 복합재의 내구설계 측면에 있어 흡습노화 현상에 대해 분자스케일적으로 접근하는 방법은 매우 중요하다. 본 연구에서는 EPON862<sup>®</sup> 수지와 아민계 Triethylenetetramine (TETA) 경화제로 비정질 에폭시 분자 모델을 구성하였으며, 각각 30과 90%의 가교 상태에서 수분 흡수 유무에 따른 물성변화를 관찰하였다. 건조상태의 에폭시와 수분이 4 wt% 포함된 에폭시 단위셀에 대한 평형 및 비평형 앙상블 전산모사 과정을 통해, 에폭시의 수분팽창계수, 응력-변형률 선도 및 탄성계수 그리고 침투된 수분의 수치 내 확산계수를 예측하였다. 또한 흡습된 구조와 그에 따른 물성변화의 상관관계를 규명하기 위해, 자유체적 변화 및 흡습에 따른 에폭시 수지의 비결합 포텐셜 에너지 변화를 관찰하였다.

**Key Words:** 흡습탄성(Hygroelastic), 노화(Aging), 가교결합(Crosslinking), 에폭시(Epoxy), 분자동역학(Molecular dynamics simulation)

### 1. 서 론

라이트 형제가 1903년에 개발한 경량 알루미늄 엔진을 장

착한 최초의 비행기를 시발점으로 하여, 1,2차 대전을 거쳐 발달한 알루미늄 티타늄 합금[1,2], 그리고 최근 수요가 크게 증가한 탄소섬유 복합재를 동체에 적용하기까지 항공

Received 4 September 2017, received in revised form 23 December 2017, accepted 26 December 2017

\*Department of Energy Engineering, Chung-Ang University (E-mail: 12291207@naver.com)

\*†Department of Energy Systems Engineering, Chung-Ang University, Corresponding author (E-mail: fafala@cau.ac.kr)

\*\*The 4<sup>th</sup> R&D Institute - 3, Agency for Defense Development

기를 구성하는 재료들은 세대를 거듭하며 발전해왔다. 이 중에서도 탄소섬유복합재의 경우 알루미늄 합금이나 티타늄 합금에 비해 중량을 최대 20%까지[1] 줄일 수 있으며, 비강도가 훨씬 뛰어나기 때문에, 보잉 787기에서는 전체 재료의 50%가 탄소섬유 복합재로 사용되었다. 뿐만 아니라 알루미늄계 합금에 비해 유지보수 상의 이점 또한 가지고 있기 때문에, 향후 항공우주분야에서의 수요는 더욱 크게 증가할 것으로 예상된다. 특히 항공우주 분야에서의 응용은 비강도와 비강성 뿐 아니라 구조적 안정성, 내열성, 피로-부식에 대한 내구성 등의 조건이 필수적으로 고려되어야 한다[3,4].

항공기의 경우 이·착륙시를 비롯한 운항 중 고도 및 기후 변화에 따른 온도, 압력, 습도 변화와 지속적인 자외선 노출을 겪게 되므로, 항공기에 적용된 고분자 복합재는 상기한 극한 환경 노출에 따른 물리적, 화학적, 흡습 노화를 일으키게 된다[5]. 물리적 노화는 고분자 수지가 유리전이 온도 이하의 온도조건에서 지속적으로 평형화되면서 자유체적이 감소하는 현상으로써, 취성 증가와 기계적, 열적 물성의 변화를 유발하게 된다[6,7]. 화학적 노화는 열, 자외선 등에 의해 수지 내 1차결합이 절단되는 현상으로, 고분자 사슬의 저 분자화로 인해 전체적인 재료의 물성이 저하되는 현상이다[8]. 흡습 노화의 경우 대기중의 수분침투에 따른 팽윤 및 재료 간 계면으로의 수분침투에 따른 계면파괴 등을 수반 하는 노화현상이다. 이때, 고분자의 침투현상은 주변에서 다양한 형태로 존재하는 물 분자에 의해 발생하며, 에폭시 고분자 복합재의 합성 및 가공 과정은 물론 사용환경 중에서도 흡습 현상은 지속적으로 발생한다[9]. 특히, 유입된 물 분자는 건조한 환경 하에서도 완전히 증발하지 못하고 일부 물 분자들이 복합재 내에 잔존하게 되며, 이에 따라 기지의 팽창 및 물성저하, 가수분해로 인한 사슬 절단현상[10], 그리고 계면에서의 고속파괴 현상 등이 발생하게 된다[11].

노화현상의 이해와 물성변화예측은 고분자 복합재로 구성된 항공기의 안전한 운항에 있어 필수적이다. 특히, 고분자 기지의 경우 비정질 구조를 가지기 때문에 자유체적이 존재하며, 흡습현상은 이러한 미세한 스케일에서의 물리적·화학적 물질구조 변화를 수반하게 된다. 또한, 흡습 노화 자체가 매우 오랜 시간 동안 지속적으로 발생하기 때문에, 이에 대한 실험적 접근법은 노화가속화 장치와 시편제작에 따른 비용 및 시간소요를 필요로 한다. 뿐만 아니라 노화가 진행된 고분자 미세 구조의 가시화나 기기 분석 등을 통해 노화에 따른 미세구조 변화와 물성저하간 상호작용의 정립이 어렵다.

본 연구에서는 에폭시 기지의 흡습 노화에 따른 흡습 탄성 거동변화를 예측하기 위해 최근 가로등방성 나노복합재 물성예측에 효과적으로 활용되고 있는 분자동역학 전산모사를 도입하였다[12]. Diglycidyl ether of Bisphenol F

(EPON862<sup>®</sup>) 수지와 Triethylenetetramine (TETA) 경화제로 구성된 열경화성 에폭시에 대해 가교율 및 흡습 유무에 따른 물성변화를 양상블 전산모사를 통해 예측하였으며, 이때 흡습에 따른 영률변화는 기존의 실험결과와 정성적으로 비교하여 제시되었다. 또한, 수분침투에 따른 에폭시 내 자유체적 변화와 에폭시 내부에너지 변화를 분석하여, 흡습에 따른 기계적 물성 저하 메커니즘을 규명하였다.

## 2. 방법론

### 2.1 에폭시 단위 셀 모델링

본 연구에서는 분자모델링 및 양상블 전산모사용 상용 소프트웨어인 Material Studio 5.5를 단위 셀 모델링 과정에서 사용하였다. 이때, 수지와 경화제의 배합비는 3:1이 되도록 하였고, EPON862<sup>®</sup>와 TETA가 각각 90분자와 30분자 포함된 비정질 에폭시 단위 셀을 구성하였다. 셀의 모든 방향에 대해 3차원 주기경계조건을 적용하였고, 300K의 온도 조건과 1.2 g/cc의 밀도 조건에서 배치(Configuration)가 서로 다른 5개의 단위 셀을 독립적으로 형성하였다. 이후 켈레구배법(Conjugate gradient method)을 통해 5000 step 동안 각 셀의 포텐셜 에너지를 최적화하였다. 모든 원자 간 상호작용은 PCFF(Polymer Consistent Forcefield) 포텐셜로 묘사되었다. 본 연구에서 사용된 EPON862<sup>®</sup>, TETA 그리고 물 분자는 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2 가교 과정

에폭시 셀의 최적화 과정 이후, 수지와 경화제 간 공유결합 형성을 통해 가교를 진행하였다. 에폭시의 가교과정(Crosslinking)은 전자의 이동을 수반하는 화학반응이지만, 본 연구에서 사용한 PCFF 포스필드의 경우 화학결합이나 사슬절단과 같은 자발적인 화학반응의 묘사가 불가능하다. 따라서, 가교를 이룰 수 있는 후보원자들 간의 상호거리에 따라 가교결합 형성 유무를 결정하기 위한 절단반경(Cut-off radius)을 정의하고 이를 바탕으로 인위적으로 가교 결합 형성을 수행하는 근접가교 기법(*in situ* Close-contact Method)[13,14]을 통해 가교된 구조를 형성하였다. 가교과

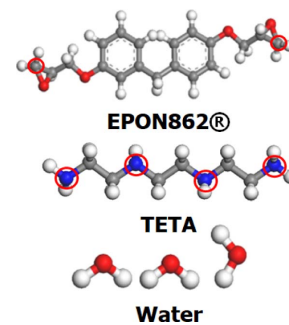


Fig. 1. Molecular structures of EPON862<sup>®</sup>, TETA and Water

정은 크게 절단반경의 정의, 공유결합을 형성할 후보원자의 탐색 및 가교위치의 결정, 가교반응, 그리고 포화 (saturation) 및 셀 안정화의 네 단계로 나누어 진행된다. 보다 자세한 공유결합 형성 과정은 참고문헌 13에 제시되어 있다.

본 연구에서는 근접가교를 위한 초기 절단반경을 3 Å로 설정하였으며, 목표한 가교율에 도달할 때까지 절단반경의 크기를 1 Å 간격으로 최대 10 Å까지 증가시켰다. 해당 절단 반경 범위 내에서 가교가 가능한 에폭사이드 그룹 내 탄소와 가교제 내 질소 간 거리를 측정한 후, 원자 간 거리가 절단반경 보다 작을 경우 공유결합을 형성시켜 화학적 가교를 진행한다. 가교 시 공유결합을 형성할 수 있는 원자들은 Fig. 1에서 붉은 원으로 표시하였으며, EPON862®내에는 총 2개의 탄소가 가교에 참여할 수 있으며, TETA 내에는 총 2개의 라디칼을 가진 질소 원자 2개와 1개의 라디칼을 가진 질소 원자 2개가 가교에 참여 할 수 있다. 이때, 수지 및 경화제 내에 존재하는 공유결합 후보원자들은 모두 동일한 반응성을 띤다고 가정하여, 절단반경 내 존재하는 원자들을 동시에 무작위로 공유 결합하는 근접 가교 기법을 적용하였다. 가교 반응이 진행되면 에폭시 수지 내 에폭사이드 링이 열리게 되며, 이에 따른 자유 라디칼을 가지고 있는 탄소원자와 경화제의 1차 아민기 또는 2차 아민기 내 질소가 C-N 결합을 함과 동시에 강한 친수성을 띠는 2차 알코올이 형성된다. 이때 반응이 일어난 후 남은 결합자리에는 수소가 결합되어 포화되고 셀이 안정화 되었다. 목표 가교율에 도달한 이후에는, 새로 형성된 공유결합구조를 안정화하기 위해 켈레구배법을 이용하여 에폭시 단위 셀의 에너지 최소화 과정을 다시 거치게 되며, 이후 500K의 온도조건에서 40 ps동안 등온-등적 앙상블 시뮬레이션(NVT)을 거치도록 하였다. 본 연구에서는 가교율이 30%와 90%인 두 가지 단위 셀을 모델링 하였다.

### 2.3 흡습 탄성 물성 예측

가교율이 30%와 90%인 에폭시 단위 셀 구성이 완료된 이후, 흡습이 진행된 에폭시 단위 셀을 구성하기 위해 4 wt%의 수분 분율을 가지도록 물 분자들을 에폭시 내에 임의로 분포시켰다. 수분유무에 따른 에폭시 분자 구조는 Fig. 2에 주어지 있다.

물 분자를 첨가한 이후에는 켈레구배법을 이용하여 다시 한번 포텐셜 에너지를 안정화 시켰다. 포텐셜 에너지 최소화 과정을 거친 에폭시 단위 셀들의 포텐셜 에너지는 Fig. 3에 주어지 있으며, 가교율이 증가할수록 그리고 수분의 양이 증가할수록 포텐셜 에너지는 낮은 값을 가지게 된다.

가교율과 수분 함량이 각각 다른 총 4개의 에폭시 단위 셀이 준비 된 이후에는 상온 대기압 조건에서 평형상태를 유지시키기 위해 3 ns 동안 등온-등압 (NPT) 앙상블 전산모사를 수행하였다[15,16]. 이 과정에서 에폭시 내에 포함

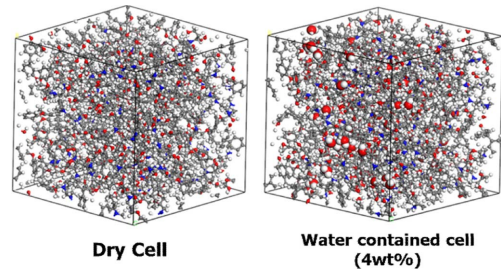


Fig. 2. Initial molecule structures of pure epoxy unit cell

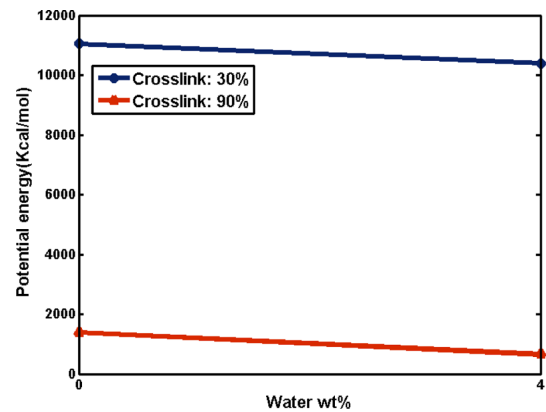


Fig. 3. Potential energy of pure epoxy unit cell

된 수분의 평균제곱거리(Mean Squared Displacement, MSD) 변화를 전산모사 시간에 따라 출력되도록 하였다. 이후, 가교율 및 흡습에 따른 기계적 물성 변화를 예측하기 위해 일축인장 전산모사를 수행하였다. 각 변형률에서의 응력은 비리얼이론[17]을 이용하여 계산하였으며, 에폭시의 진변형률이 10%에 이를 때까지 준 정적 인장을 부여하였다. 에폭시의 응력-변형률 곡선은 배치가 다른 다섯 개의 단위셀을(가교율 90%인 경우에는 네 개의 단위셀) 각각 x, y, z 방향으로 한번씩 인장한 결과로부터 나온 총 15개의 (가교율 90%인 경우 총 12개) 결과를 평균하여 얻었다. 또한, 2.5%의 변형률 범위 내에서 영률을 계산하였다. 등온-등압 전산모사와 일축인장 전산모사 과정은 Sandia National Lab.에서 제공하는 LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[18] 프로그램을 사용하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 수분확산계수 및 자유체적분율 변화

수분확산계수는 수분 유입에 따른 물 분자의 농도 구배를 나타내는 매개변수로, NPT 앙상블 전산모사 과정에서 도출된 물 분자들의 MSD 변화를 전산모사 시간에 대해 미분한 아래의 관계식으로부터 도출될 수 있다.

$$MSD = \langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_n(t) - x_n(0))^2 \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD}{dt} \quad (2)$$

여기서  $x_n(0)$ 는 물 분자들의 초기 위치,  $x_n(t)$ 는 MSD를 계산하는 시점  $t$ 에서의 각 물 분자들의 위치, 그리고  $N$ 은 에폭시 내 포함된 전체 물 분자들의 개수를 의미한다.

NPT 앙상블 전산모사 시간에 따른 MSD 변화와 이로부터 계산된 수분확산계수는 Fig. 4와 Table 1에 제시하였다. 가교율이 30%인 경우에 비해 90%인 경우 MSD가 훨씬 낮게 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 가교가 진행될수록 강한 친수성을 띠는 하이드록실(-OH) 그룹의 수가 증가하여 수분의 움직임을 제한하기 때문이다. 반면 가교율이 30%인 경우, 물 분자들의 움직임을 제한하는 친수성기의 수가 적기 때문에 물 분자들은 초기 위치에서 비교적 많이 벗어난 위치까지 이동이 가능하게 되어 MSD가 증가하게 된다. MSD 변화로부터 도출된 에폭시 내 수분확산계수의 경우, 서로 다른 가교율을 가진 두 경우의 수분확산계수가 5배 정도의 차이를 가지는 것으로 나타났다(Table 1). 이로부터 에폭시의 가교율이 높아지는 경우, 수분 흡수와 확산에 대한 저항성이 높아지게 되어 궁극적으로는 흡습 노화에 대한 저항성이 좋아짐을 알 수 있다.

에폭시 수지 내 물 분자의 이동 및 흡습에 따른 에폭시의 팽창, 그리고 역학적 물성 변화는 에폭시 내 자유체적 변화와 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 가교율 변화와 흡습 유무에 따른 에폭시 단위 셀 내부의 자유체적 변화를 분석하였다. 셀 내부의 자유체적을 계산하기 위해 반경이 1옹스트롬인 구형의 탐침(detection probe)을 가상으로 정의하였고, 탐침이 각 원자들의 Connolly 표면을 움직이면서 에폭시 분자에 의해 점유된 체적을 계산하게 된다. 이후, 에

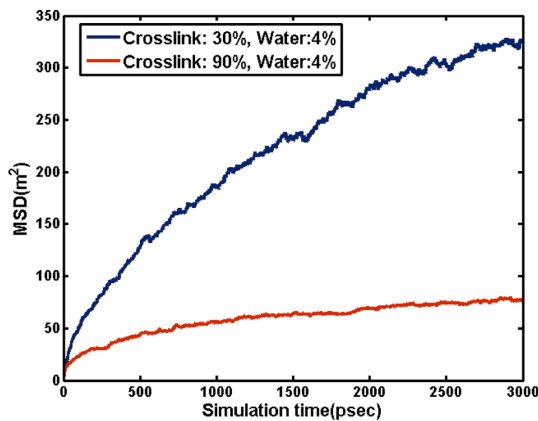


Fig. 4. Mean squared displacement of epoxy according to the NPT simulation time

Table 1. Diffusion Coefficient of water of pure epoxy matrix

Crosslink	30%	90%
D (m <sup>2</sup> /psec) at 4 wt%	0.01563	0.00282

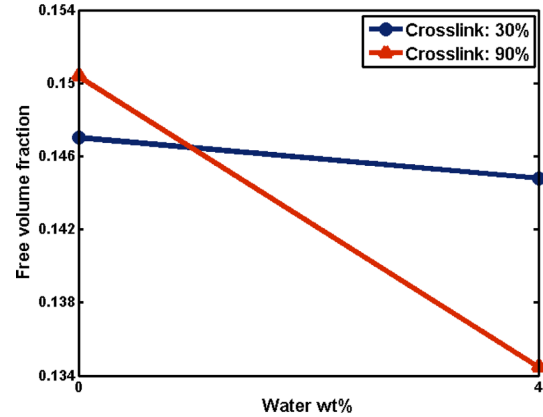


Fig. 5. Free volume fraction of pure epoxy cell according to the moisture uptake

폭시 단위셀의 체적에서 점유된 체적을 제외한 나머지 체적을 자유체적으로 결정하였다. 이후, 에폭시 셀의 크기와 무관한 구조 분석을 위해 자유체적을 에폭시의 전체 체적으로 나눈 자유체적비(free volume fraction)를 정의하였다.

가교율 및 수분량에 따른 자유체적 비는 Fig. 5에 제시하였다. 먼저, 가교율과 무관하게 모든 셀은 4 wt%의 수분이 첨가된 후 자유체적비가 감소하였다. 이는 유입된 수분이 자유체적을 채우면서 발생하는 현상으로, 가교율이 높은 경우일수록 자유체적비의 감소가 더 큰 것으로 나타났다. 흡습이 일어나게 되면 물 분자와 에폭시 분자 간 반발력에 의해 에폭시의 부피가 팽창하게 된다. 이 때 흡습팽창의 정도는 에폭시의 강성에 의해 제한을 받게 되는데, 가교율이 높을수록 에폭시의 강성이 커져서 흡습에 따른 체적 팽창은 상대적으로 미미해지기 때문에 자유체적비는 가교율이 높을수록 보다 크게 감소하게 된다. Fig. 5에 제시된 자유체적비 변화는 가교율이 높을수록 MSD가 천천히 증가하게 되는 Fig. 4에서의 결과를 직접적으로 뒷받침하는 결과이기도 하다.

### 3.2 수분팽창계수

앞서 서술한 바와 같이 에폭시 내부로 수분이 유입될 경우 에폭시의 부피가 팽창하게 되며, 이 현상은 열팽창 현상과 유사성을 가진 고분자 재료 고유의 현상이다. 따라서 열팽창 계수와 유사하게 수분팽창계수(Coefficient of Moisture Expansion, CME)를 정의하여 흡습에 따른 부피팽창에 저항하는 정도를 묘사할 수 있다. 수분팽창계수는 다음과 같이 흡습에 따른 변형률을 건조상태 대비 수분질량 증가율로 나눈 식으로 정의되며,

$$CME = \frac{dl/l_0}{M_{water}/M_{dry}} \quad (3)$$

여기서  $dl$ 과  $l_0$ 는 각각 흡습에 따른 길이 증가량과 건조된 상태에서의 초기길이를 나타내며,  $M_{water}$ 는 흡수된 물의 질

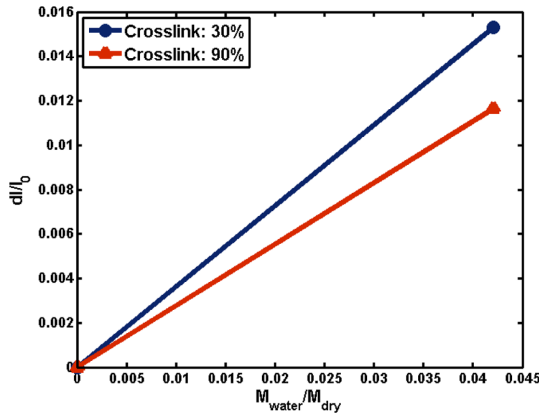


Fig. 6. Strain-water adsorption ratio relation of Epoxy according to the curing ratio

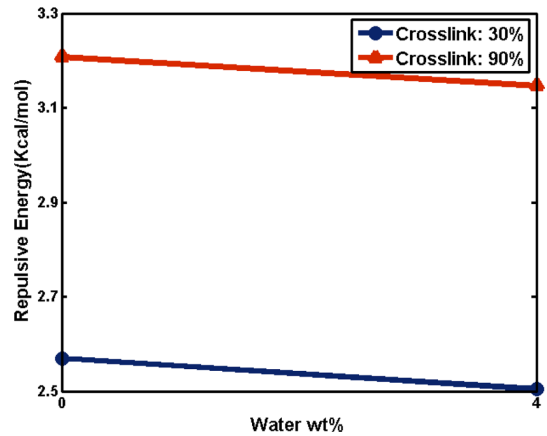


Fig. 7. Repulsive Energy of epoxy matrix

Table 2. Coefficient of moisture expansion of pure epoxy matrix

Crosslink	30%	90%
CME	0.3633	0.2769

량 그리고  $M_{dry}$ 는 수분이 유입되지 않은 건조상태에서의 에폭시의 질량을 의미한다.

에폭시의 수분질량 증가에 따른 변형률 관계는 Fig. 6에 제시하였으며, 각 그래프의 기울기로부터 식 (3)으로 정의된 수분 팽창계수를 도출할 수 있다. 수분 유입에 따른 에폭시의 변형은 탄성변형을 유발하지 않기 때문에 전형적인 고유변형률(eigen strain)에 해당한다. 흡수에 의한 고유변형률은 양의 값을 가지는 것으로 나타났으며, 이로부터 에폭시가 적용된 항공기용 부품에 흡수가 일어나는 경우, 에폭시 내부에는 압축응력이 고유응력(eigen stress)으로 발생하게 됨을 알 수 있다. 가교율에 따른 수분 팽창계수는 Table 2에 정리하였으며, 수분팽창계수는 무차원의 값을 가진다. 에폭시의 수분팽창계수는 가교율이 큰 경우 보다 낮은 값을 가지게 되는데, 그 이유는 3.1절에 설명한 바와 같이 친수성 하이드록실 기에 의한 영향과 가교율 증가에 따른 에폭시의 강성 증가로 동일하게 설명될 수 있다. 따라서 가교율이 높을수록 흡수에 따른 변형에 저항하는 정도가 크게 되어 고유응력 및 고유변형률 증가가 감소하게 된다.

### 3.4 에폭시 내 2차결합 에너지 변화

에폭시에 흡수된 수분은 내부 자유체적을 점유함과 동시에 에폭시를 구성하는 원자들 간의 상호작용 에너지에 영향을 미쳐 궁극적으로는 에폭시의 역학적 물성을 변화시키게 된다. 특히 에폭시의 내부 에너지 중에서도 2차결합에 의한 포텐셜에너지 변화는 흡수에 따른 사슬 간 얽힘력 완화 및 소성화 거동에 직접적인 영향을 주게 된다. 따라서 흡수 전 후의 에폭시 분자 구조로부터 반데르발스 상호작용 에너지와 정전기적 에너지를 계산하였다. 이 때 흡

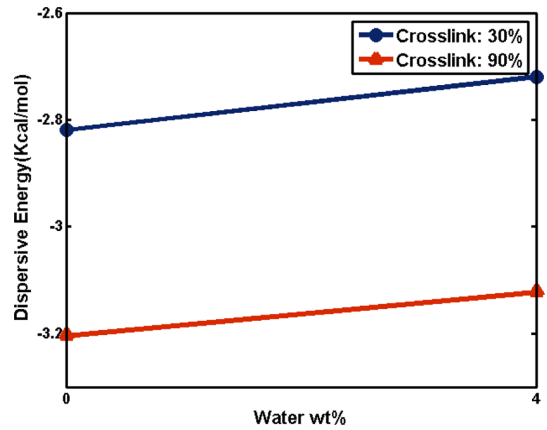


Fig. 8. Dispersive Energy of epoxy matrix

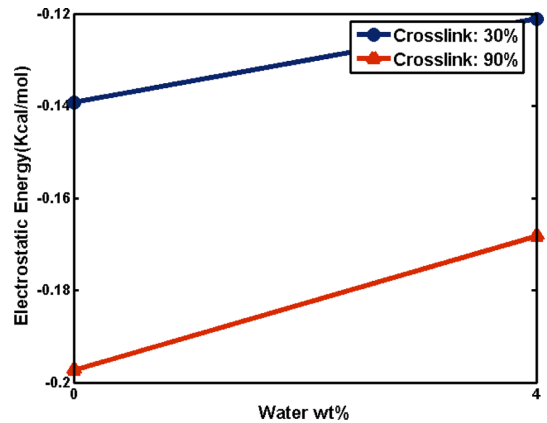
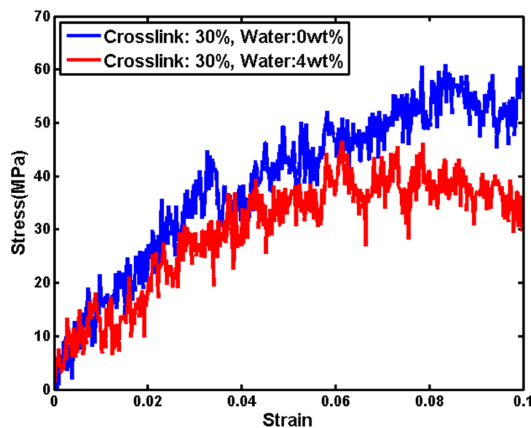


Fig. 9. Electrostatic Energy of epoxy matrix

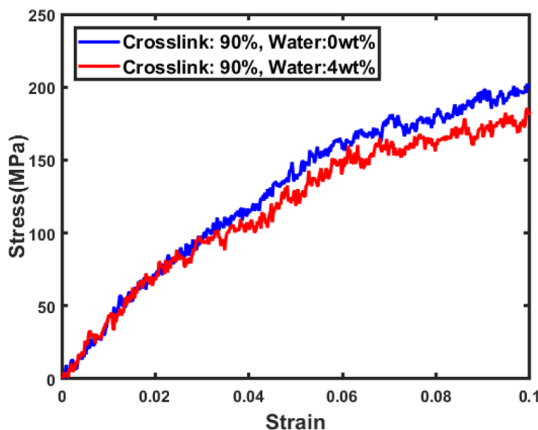
수된 구조와 그에 따른 에폭시 내 2차 에너지 변화 간 상관 관계를 단위원자 개수당 관계로 정립하기 위해 에폭시의 2차결합 에너지를 에폭시를 구성하는 전체 원자 개수로 나눠 정규화 하였다. 정규화 된 2차결합 에너지는 각각 반데르발스 반발에너지 및 점착에너지 그리고 정전기적 인력으로 구분하여 비교하였다.

흡습 전후의 에폭시 내 2차결합에너지 성분 변화는 Fig. 7~9에 도시하였다. 먼저 에폭시 내 원자들 간 반데르발스 반발 에너지의 경우, 수분이 포함된 경우 반발에너지 값이 감소하는 것으로 나타났으며, 이로부터 에폭시 내부로 유입된 수분은 에폭시를 구성하는 원자들 간의 상호작용 거리를 멀어지게 한다는 것을 알 수 있다. 또한 가교율이 높은 경우가 보다 큰 반발에너지 값을 가지게 되는데, 이는 가교율이 높을수록 에폭시를 구성하는 원자들 간 거리가 짧기 때문이다.

반데르발스 점착 에너지의 경우 음의 부호를 가지게 되며, 수분이 포함된 경우 점착에너지의 절대값이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡습에 의해 에폭시 내 반데르발스 반발 에너지가 감소하는 현상과 마찬가지로 에폭시를 구성하는 원자들 간 상호거리가 증가했음을 의미하며, 이로부터 흡습에 의한 에폭시의 소성화(plasticization) 현상이 설명될 수 있다. 정전기 에너지 역시 수분이 흡수된 에폭시의 정전기적 인력이 건조한 에폭시의 정전기적 인력 보다 낮은 것으로 나타났다.



(a)



(b)

Fig. 10. Stress-strain curves of epoxy cell (a) 30% cured (b) 90% cured

### 3.5 응력-변형률 선도 및 영률

에폭시의 응력-변형률 선도는 에폭시 단위 셀을  $x, y, z$  각 방향에 대해 일축인장시험을 진행한 후 이로부터 도출된 응력-변형률 곡선을 평균하여 Fig. 10에 제시하였다. 가교율이 서로 다른 두 경우 모두에 있어 에폭시가 지지할 수 있는 응력은 흡습에 의해 두드러지게 저하됨을 알 수 있으며, 이러한 경향성은 에폭시의 변형률이 증가할수록 더욱 두드러지게 된다. 가교율이 90%인 에폭시의 경우 전반적인 응력-변형률 선도에서의 응력값이 실제 에폭시에 비해 크게 도출되었는데, 이는 본 연구에서 적용한 PCFF포텐셜이 기계적 하중에 따른 탄소 간 공유결합 해리 등과 같은 원자 간 결합차수 변화 현상을 묘사하지 못하기 때문이다. 그러나 에폭시 수지의 경우축매가 없을 시 특별히 가수분해 성질을 가지지는 않기 때문에 원자 간 결합차수 변화를 묘사하지 않더라도 흡습에 의한 물성저하가 정량적으로 매우 뚜렷하게 관찰되었다.

Fig. 10에 제시된 응력 변형률 선도로부터 2.5%의 변형률 범위를 선형 탄성구간으로 정의하여 에폭시의 탄성계수를 결정하였으며 그 값은 Fig. 11에 주어져 있다. 가교율이 30%인 경우 4 wt%의 흡습에 의해 영률은 36.7% 저하되는 것으로 나타났다. 가교율이 90%인 경우 수분이 흡수되지 않은 에폭시의 영률은 실제 실험적으로 관찰된 에폭시의 영률과 매우 유사한 수준인 3.5 GPa이며[19], 4 wt%의 흡습에 의해 약 2.2% 감소하게 된다. 이때, 가교율이 높은 경우 흡습에 의한 영률 저하비율이 더 낮은 이유는 앞서 서술된 바와 유사하게 에폭시가 이미 충분한 강성을 가지고 있기 때문에 수분 유입에 의한 소성화가 일어나는 정도가 상대적으로 미미하기 때문이다. 흡습 실험에서의 경우 수분함량이 4 wt%인 TGDDM-DDS 에폭시는 약 13.5%의 영률 저하정도가 관찰되었으며[20], 이는 에폭시의 종류 및 가교율에 따른 차이로 사료된다. 그럼에도 불구하고, 에폭시 종류 및 가교율에 관계없이 에폭시 내의 수분 함량이 증가할 경우, 본 시뮬레이션 결과와 같은 영률 저하가 실험적으로 관찰되

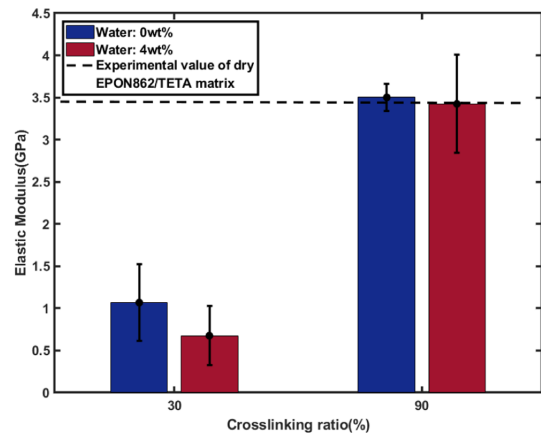


Fig. 11. Elastic Modulus of pure epoxy unit cell

었다[21-23]. 따라서 분자동역학 전산모사를 통하여 흡수에 따른 다양한 구조적 변화와 역학적 거동변화 또한 깊이 있게 이해할 수 있을 것으로 기대된다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 EPON862<sup>®</sup>와 TETA로 구성된 에폭시 수지의 가교율에 따른 흡습탄성 거동을 분자동역학 전산모사를 통해 예측하였다. 에폭시의 가교율이 높을수록 에폭시 내 수분의 확산계수와 흡습에 따른 에폭시의 수분팽창계수는 감소하는 결과를 보였다. 이는 가교가 진행됨에 따라 에폭시 내에 강한 친수성 기인 하이드록실기의 수가 증가함과 동시에 에폭시의 강성 자체가 증가하면서 부피팽창에 대한 저항성이 커지기 때문이다. 또한 흡습에 의해 에폭시 수지의 기계적 물성은 저하되는 것으로 예측되었으며, 이는 수분 침투에 따른 에폭시 내 2차결합력의 감소와 이에 따른 소성화의 결과인 것으로 나타났다.

흡습현상은 복합재를 구성하는 에폭시 자체의 물성저하 및 흡습팽창 뿐만 아니라 전통적인 섬유강화 복합재를 비롯하여 최근에 큰 주목을 받고 있는 나노카본 복합재에서의 계면특성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 향후 연구에서는 본 연구에서 도출된 에폭시 수지의 성능저하 데이터를 바탕으로 흡습탄성 미시역학 모델과 분자모델링 결과를 계층적으로 연계하는 흡습탄성 멀티스케일 모델링 기법의 개발을 통해 흡습에 따른 복합재의 역학적 물성 저하현상에 대해 접근할 계획이다. 특히 흡습 유무에 따른 계면 응집법칙 변화, 수지 내 침투한 수분의 계면 이동현상 등은 본 연구에서 고려한 분자동역학 전산모사로부터 매우 효율적이고 정확하게 도출될 수 있는 결과들이다. 따라서 연속체 스케일에서 복합재의 흡습탄성 물성을 예측할 수 있는 미시역학 모델에 분자스케일 해석에서 도출된 계면 및 수지 손상에 대한 정보를 전달하는 정보전달을 통해 흡습에 따른 복합재의 내구성 저하를 효율적이고 정확하게 예측할 수 있는 방법을 제시할 계획이다.

## 후 기

본 연구는 방위사업청 주관 국방순수기초 연구(UD160052BD)가 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

## REFERENCES

1. U.S. Department of Transportation, *Aviation Maintenance Technician Handbook-Airframe Volume 1*, Federal Aviation Administration, 2012.
2. C. Soutis, "Carbon Fiber Reinforced Plastics in Aircraft Construction", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 412, Issue. 1-2, 2005, pp. 171-176.
3. P. Irving and C. Soutis, *Polymer Composites in the Aerospace Industry*, Licentiate Thesis, KTH School of Engineering, Woodhead Publishing Imprint of Elsevier, 2014.
4. J.-P. Immarigeon, R.T. Holt, A.K. Koul, L. Zhao, W. Wallace, and J.C. Beddoes, "Lightweight Materials for Aircraft Applications" NRC Institute for Aerospace Research, *Materials Characterization*, Vol. 35, Issue 1, 1995, pp. 41-67.
5. S. Yu, "A Study of Thermal Transport and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Considering the Cross-linking Effect and the Hygrothermal Effect", Ph.D Thesis, Seoul National University, 2013.
6. G.M. Odegard and A. Bandyopadhyay, "Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites", *Polymer Physics*, Vol. 49, Issue 24, 2011, pp. 1695-1716.
7. J.M. Hutchinson, "Physical Aging of Polymers", *Progress in Polymer Science*, Vol. 20, Issue 4, 1995, pp. 703-760.
8. Y. Li, *Atomistic Modeling of Environmental Aging of Epoxy Resins*, Ph.D Thesis, Georgia Institute of Technology, 2012.
9. W.W. Wright, "The Effect of Diffusion of Water into Epoxy Resins and Their Carbon-fibre Reinforced Composites", *Composites*, Vol. 12, Issue 3, 1981, pp. 201-205.
10. Y. Pan and Z. Zhong, "A Micromechanical Model for the Mechanical Degradation of Natural Fiber Reinforced Composites Induced by Moisture Absorption", *Mechanics of Materials*, Vol. 85, 2015, pp. 7-15.
11. K. Imielinska and L. Guillaumat, "The Effect of Water Immersion Ageing on Low-velocity Impact behavior of Woven Aramid Glass Fibre/epoxy Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 62, Issue 13-14, 2004, pp. 2271-2278.
12. S. Choi and S. Yang, "Molecular Dynamics and Micromechanics Study on Mechanical Behavior and Interfacial Properties of BNNT/Polymer Nanocomposites", Vol. 30, No. 4, 2017, pp. 247-253.
13. V. Varshney, S.S. Paatnaik, A.K. Roy, and B.L. Farmer, "A Molecular Dynamics Study of Epoxy-Based Networks: Cross-Linking Procedure and Prediction of Molecular and Material Properties", *Macromolecules*, Vol. 41, 2008, pp. 6837-6842.
14. J. Jin and S. Yang, "Molecular Dynamics Study on Mechanical Behavior and Load Transfer of CNT/PET Nanocomposites: the Effects of Covalent Grafting", *Composites Research*, Vol. 30, No. 3, 2017, pp. 193-201.
15. W.G. Hoover, "Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributions", *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, 1984, pp. 1695-1697.
16. W.G. Hoover, "Constant-pressure Equations of Motion", *Physical Review A*, Vol. 34, No. 3, 1986, pp. 2499-2500.
17. Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University of Science Books, 2000.
18. Plimpton, S., "Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics", *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, 1995, pp. 1-19.
19. H.B. Fan and M.M.F. Yuen, "Material Properties of the Cross-linked Epoxy Resin Compound Predicted by Molecular

- Dynamics Simulation”, *Polymer*, Vol. 48, Issue 7, 2007, pp. 2174-2178.
20. R.J. Morgan, J. O’Neal and D.L. Fanter, “The Effect of Moisture on the Physical and Mechanical Integrity of Epoxies”, *Journal of Materials Science*, Vol. 15, 1980, pp. 751-764.
  21. L.H. Tam and D. Lau, “Moisture Effect on the Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy-bonded Material System: An Atomistic and Experimental Investigation”, *Polymer*, Vol. 57, 2015, pp. 132-142.
  22. Y. Li and B. Xue, “Hydrothermal Ageing Mechanisms of Unidirectional Flax Fabric Reinforced Epoxy Composites”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 126, 2016, pp. 144-158.
  23. T.P. Ferguson and J. Qu, “Elastic Modulus Variation Due to Moisture Absorption and Permanent Changes upon Redrying in an Epoxy Based Underfill”, *IEEE Transactions and Packaging Technologies*, Vol. 29, No. 1, 2006, pp. 105-111.