

< 논문 >

분자동역학 시뮬레이션을 이용한 나노튜브/고분자 나노복합재의 물성 해석

양 승 화[†] · 조 맹 효^{*}

(2006년 8월 18일 접수, 2006년 12월 22일 심사완료)

Molecular Dynamics Simulation for the Mechanical Properties of CNT/Polymer Nanocomposites

Seunghwa Yang and Maeghyo Cho

Key Words : Molecular Dynamics Simulation(분자동역학 전산모사), Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Nanocomposites(나노복합재)

Abstract

In order to obtain mechanical properties of CNT/Polymer nano-composites, molecular dynamics simulation is performed. Overall system was modeled as a flexible unit cell in which carbon nanotubes are embedded into a polyethylene matrix for NVT ensemble simulation. COMPASS force field was chosen to describe inter and intra molecular potential and bulk effect was achieved via periodic boundary conditions. In CNT-polymer interface, only Lennard-Jones non-bond potential was considered. Using Parrinello-Rahman fluctuation method, mechanical properties of orthotropic nano-composites under various temperatures were successfully obtained. Also, we investigated thermal behavior of the short CNT reinforced nanocomposites system with predicting glass transition temperature.

1. 서 론

탄소 나노튜브는 1991년 Iijima에 의해 처음 발견된 이후⁽¹⁾ 나노 과학기술에 있어서 가장 핵심적인 연구대상의 하나로 자리잡았다. 초기 연구자들에 의해 기계적, 전기적, 구조적 특성들이 실험과 경험적 방법에 의한 전산 모사 등으로 밝혀지면서⁽²⁻⁴⁾ 그 연구영역은 특정분야를 뛰어넘어 확대 되어왔고, MEMS, NEMS, Metrology, sensors & actuators, nanoelectronics 등의 분야에서 그 응용에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 특히 신소재 개발 분야에서의 응용은 경량화 된 강화재의 개발에 있어서 탄소 나노튜브가 가지는 높은 강성을 이용하는

나노복합재의 개발로 이어졌다.^(5,6) 나노튜브의 경우 높은 Young's modulus (~1TPa) 값을 가짐과 동시에 Chirality에 따른 선택적인 전기 전도성을 가지고 있기 때문에, 이를 적용한 고분자 재료는 기계적, 전기적 요구조건을 동시에 만족시킬 수 있는 재료로 사용될 가치가 매우 높다.

나노복합재의 기계적 물성 강화 효과는 나노튜브가 고분자 기지 내에 배열되는 형태와 체적분율, 나노튜브의 기지재료 내에서의 방향성 등에 의해 달라지게 되며, 이러한 구조를 제어하는 기술은 아직 완전히 확립되지 않은 상태다. 또한 제작된 나노복합재의 물성을 실험적으로 측정하는 기술 역시 고비용과 고도의 정밀성을 요하는 작업이다. 따라서 실험적 한계를 극복하고 다양한 구조에서의 물성을 보다 쉽고 정확하게 예측하기 위한 원자스케일에서의 전산모사가 발달해 왔으며, 실험적 결과에 부합되는 물성 예측이 가능해졌다.^(7,8)

본 연구에서는 국내에서도 활발히 응용 되고 있

[†] 책임저자, 회원, 서울대학교 기계항공공학부

^{*} 회원, 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : mhcho@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1693 FAX : (02)880-1693

는 분자동역학 전산모사⁽⁹⁾를 통해, 탄소 나노튜브가 폴리에틸렌(Polyethylene)기지 내에 강화재로 심겨진 나노복합재와 순수한 폴리에틸렌의 기계적 물성을 예측하여 상호 비교하였으며, 유한한 길이로 강화된 나노복합재에 대해 냉각 과정을 반영한 시뮬레이션을 수행하여 유리전이 거동도 예측하였다. 또한 온도변화에 따른 영률(Young's modulus)의 변화를 관찰하여 유리전이 온도를 전후로 하여 나노복합재의 이방성이 어떻게 변화하는지 규명하였다.

2. 방법론

나노복합재의 기계적 물성치를 얻기 위한 분자동역학 전산모사에 필요한 초기 구조 형성, 앙상블 시뮬레이션, 후처리 과정은 Accelrys[®]사의 MS modeling 4.0⁽¹⁰⁾을 사용하여 수행하였으며, Intel Xeon 2.8GHz 16CPU로 병렬화하여 계산하였다.

2.1 원자간 포텐셜

분자동역학은 분자간의 상호작용 포텐셜을 통해 상호작용력을 계산하고 이를 순차적으로 적분하여 위치와 운동량을 얻어내는 과정을 통해 거시적 물성을 예측한다. 이를 위해서는 원자간의 상호작용을 묘사하는 포텐셜이 정립되어야 하며, 시뮬레이션 대상에 따른 적절한 포텐셜의 선택은 시뮬레이션 결과를 좌우하는 중요한 사항이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 COMPASS[®] forcefield⁽¹⁰⁾를 사용하였으며 식 (1)과 같다.

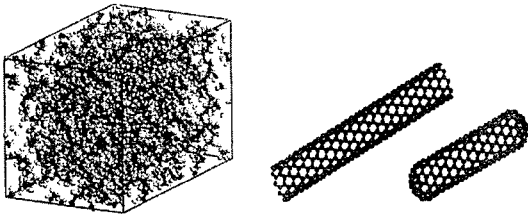
$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \\
 & \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] + \\
 & \sum_\phi [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)] + \\
 & \sum_x k_2 x^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
 & + \sum_{b,\phi} k(b-b_0)[k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \\
 & \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0)[k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \\
 & \sum_{\theta,\theta'} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{\theta,\theta',\phi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\phi + \\
 & \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 1~3항은 각각 결합길이, 굽힘, 비틀림에 의한 포텐셜이고, 4항은 out-of-plane의 영향을 고려한 항이다. 5~10항은 결합, 굽힘, 비틀림 간의 상호작용에 의한 에너지를 묘사하는 교차 항(cross term)이며, 11~12항은 비결합 에너지를 묘사하는 항으로써 각각 정전기력을 묘사하는 Coulomb 포텐셜과 반데르발스 결합력을 묘사하는 L-J 포텐셜이다. 비결합 에너지의 경우, L-J 포텐셜은 절단 반경(cutoff radius) r_c 를 12.5Å으로 설정하여 시뮬레이션 시간을 단축하였고, 정전기력 포텐셜의 경우에 발드 합(Ewald summation)을 이용하여 계산하였다. L-J 포텐셜의 경우 정확한 시뮬레이션 결과를 얻기 위해 장거리 보정(long range correction)을 추가적으로 고려하였다.

탄소 나노튜브의 물성과 거동에 대한 분자동역학 시뮬레이션에서 탄소간의 상호작용을 묘사하기 위해 사용된 포텐셜은 일반적으로 Tersoff-Brenner potential^(11,12)이 사용되어 왔으나, Tersoff-Brenner potential과 나노복합재 시스템의 거동을 묘사하기 위해 사용된 united-atom method⁽⁹⁾의 경우 원자 가 포텐셜(valence potential)들의 상호작용을 묘사하는 교차 항(cross term)들이 전혀 고려되지 않는다. 또한 Tersoff-Brenner potential의 경우 다이아몬드와 Graphite에 대한 실험으로부터 그 파라미터 들을 도입한 경험적 포텐셜인 반면, COMPASS force field의 경우 제일원리에 입각한 계산(ab initio QM calculation)으로부터 그 파라미터 들을 도입하였기 때문에 보다 신뢰성 있는 결과를 도출할 수 있다.

2.2 단위 셀 구조

폴리에틸렌과 탄소 나노튜브로 구성된 나노복합재 단위 셀을 구성하기 위해서는 먼저 각각의 구조물을 최종적인 시뮬레이션 셀 구조 형성에 적합하도록 개별적으로 모델링하여 에너지 안정화 작업을 수행해야 한다. 특히, 거시적 시스템에서의 효과를 반영하기 위해 모든 구조들은 주기 셀(periodic cell)로 구성하여 주기 경계조건(periodic boundary conditions)이 부여되도록 하였다. 본 연구에서는 탄소 나노튜브의 양단이 개방형으로 되어 무한한 길이로 심겨진 경우와(System IFC), 탄소 나노튜브의 양단이 닫혀 있어 유한한 길이로 심겨지게 되는 경우(System CFC) 두 가지의 강화 형태를 고려하였다. 나노복합재 단위 셀 구조를 형성하는데 필요한 폴리에틸렌과 탄소 나노튜브는 Fig. 1과 같다. 순수한 폴리에틸렌과 나노복합재 구조 각각의 크기, 밀도 그리고 탄소 나노튜브의 체적분율은 Table 1에 표시하였으며, 구성과정은 다음과 같다.



(a) Infinite (b) Capped

Fig. 1 Polyethylene matrix and (10,0) Zigzag carbon nanotubes

Table 1 Unit-cell geometry information

System	Lattice Parameter	Density (g/cm ³)	Vol. fraction (%)
PE	30×30×51	0.78	-
IFC	30×30×51	0.94	4.06
CFC	30×30×51	0.90	2.50

2.2.1 폴리에틸렌 기지

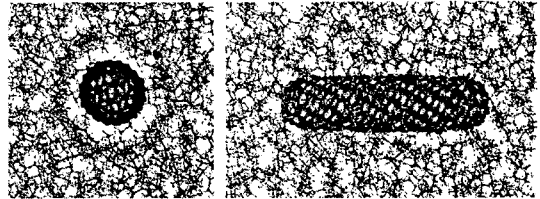
복합재료의 구성에 있어서 강화재를 보호하고 하중전달의 기능을 하는 기지 재료는 가장 간단하고 보편적으로 사용되는 폴리에틸렌을 선택하였다. 폴리에틸렌은 비정질(amorphous) 구조를 가지도록 했으며, 이를 위해 셀 내에 34개의 40(CH₂) 사슬(chain)이 들어가도록 한 후(System PE), NVT 시뮬레이션을 수행하였다. 이 때 폴리에틸렌 사슬의 말단 기(end group)가 되는 탄소 원자들은 공기중의 수소원자와 결합한 형태로 형성하였으며, 폴리에틸렌 사슬의 뼈대(backbone)를 형성하는 탄소 원자들이 이루는 비틀림 각은 임의의 값을 가지도록 하였다. 비정질 초기 구조가 형성된 후에는 conjugate gradient법을 이용하여 전체 시스템의 에너지를 최소화 하였다.

2.2.2 탄소 나노튜브

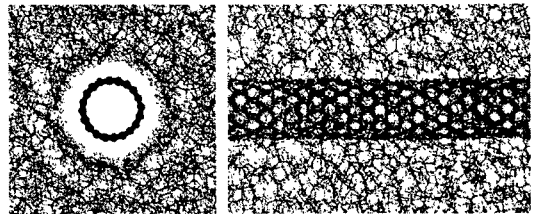
강화재로 사용된 탄소 나노튜브는 (10,0)의 Chirality를 가진 Zigzag 나노튜브로 선택하였고, 튜브의 반경은 7.83Å이다. 나노튜브에서 탄소간의 결합 길이는 1.42Å이며, 6개의 탄소가 sp²결합을 가지면서 형성하는 단일 고리는 하나의 평면을 이루게 된다. IFC의 경우 탄소 원자의 개수는 총 480개이며 CFC의 경우 364개의 탄소원자로 구성되어 있다. 탄소 나노튜브는 폴리에틸렌 기지에 심겨지기 전 conjugate gradient 법으로 안정화 되었다.

2.2.3 나노복합체

탄소 나노튜브/고분자 복합체 구조는 탄소 나노튜브를 폴리에틸렌 기지의 정 중앙에 위치하도록



(a) System CFC



(b) System IFC

Fig. 2 Equilibrated nanocomposites systems

배열함으로써 완성된다. 이 때 탄소 나노튜브가 위치할 영역을 만들기 위해서 (10,0) 탄소 나노튜브 보다 직경이 작은 나노튜브를 먼저 심어 넣어서 반데르 발스 힘에 의한 계면을 형성시키는 방법으로 혼합(mixing)과정의 물리적 접근성을 높였다. 이후 conjugate gradient 법을 이용하여 전체적 에너지를 안정화 시켰으며, 이 과정에서 폴리에틸렌 분자들의 움직임으로 인해 나노튜브는 약간의 이동을 하게된다.

3. 전산모사 결과

3.1 N6T 앙상블 시뮬레이션

Conjugate gradient를 통해 에너지 안정화가 이루어진 각각의 셀을 상온과 대기압에서 평형상태에 도달시키기 위해 500 피코 초(ps) 동안 NPT 시뮬레이션을 수행하였다. 이때 온도는 300K, 압력은 1기압(0.1MPa)로 설정하였다. 온도와 압력에 의한 외부 효과를 조절하기 위한 정온기(thermostat)와 정압기(barostat)는 각각 Andersen⁽¹³⁾과 Berendsen⁽¹⁴⁾ 방법을 사용하였고, Velocity Verlet 알고리즘을 이용하여 운동방정식을 순차적으로 적분하였다. NPT 시뮬레이션을 수행 한 후의 2개의 나노복합체의 구조는 Fig. 2와 같다. NPT시뮬레이션을 수행한 후 관찰되는 폴리에틸렌 분자들은 탄소 나노튜브를 중심으로 동심원상의 국부적 고밀도 영역을 보이게 되며, 이 영역에 위치한 분자들은 나노튜브의 길이방향으로 배열되는 경향을 가진다.⁽⁷⁾ 또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 나노튜브와 폴리에틸렌 사

이에 명확한 계면이 존재하게 되며, 이 영역은 반데르발스 힘에 의해 나노튜브내의 탄소 원자와 폴리에틸렌에서의 탄소 및 수소 원자들 간의 평형상태가 유지되어 나타나는 것이다. 이러한 현상은 탄소 나노튜브의 낮은 화학적 용해성으로 인해, 실제 제조된 나노복합재에서 탄소 나노튜브의 뛰어난 물성과는 대조적으로 낮은 강화효과가 나타나게 되는 원인을 직접적으로 설명해준다. 이에 대해 Frankland⁽¹⁵⁾ 등은 탄소 나노튜브와 고분자기지 사이에 인위적인 교차결합(cross link)을 부여하여 고분자와 탄소 나노튜브 사이의 전단응력 전달 메커니즘이 개선되는 것을 분자동역학 시뮬레이션을 통해 확인한 바 있다.

평형상태에 이른 시스템으로부터 Parrinello-Rahman fluctuation⁽¹⁶⁾ 방법을 이용하여 기계적 물성치를 예측하기 위해서 단위 셀의 부피와 형상의 변화가 반영된 N6T 앙상블 시뮬레이션을 수행하였다.⁽¹⁷⁾ Parrinello-Rahman method에서는 Fig. 3에서 보여지는 것처럼 전산모사 셀 벡터에 9개의 직교 좌표계의 성분을 변수로 도입하여 셀의 형상과 부피가 변화하는 것을 반영한다. 이 때 3개의 전산모사 셀 벡터 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 로 구성되는 변환행렬 \mathbf{H} 에 의해 격자 좌표계는 직교 좌표계로 변환된다.

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{H}\mathbf{q}^i \quad (2)$$

원자와 셀 벡터에 관한 운동방정식들은 다음과 같은 라그랑지안(Lagrangian)으로부터 유도된다.

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_i - \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W \text{Tr} \dot{\mathbf{H}}^T \dot{\mathbf{H}} - p_{\text{ext}} \Omega \quad (3)$$

여기서 ϕ 는 상호작용 포텐셜이며, Ω 는 셀의 부피 그리고 \mathbf{G} 는 매트릭 텐서로써 다음과 같이 정의된다.

$$\mathbf{G} = \mathbf{H}^T \mathbf{H} \quad (4)$$

식 (3)에서 정수압과 체적에 관한 탄성에너지를 나타내는 $p_{\text{ext}} \Omega$ 을 식 (5)와 같이 주어지는 응력과

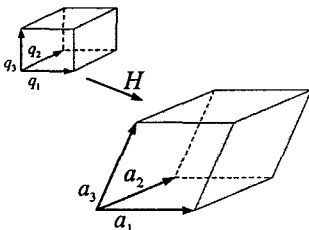


Fig. 3 Flexible cell deformation scheme in N6T ensemble simulation

변형률에 관한 항으로 대체하게 되면 인장, 전단과 같은 외부 응력에 대한 시스템의 거동과 기계적 물성 예측에 적합한 N6T 앙상블 시뮬레이션으로 변환이 된다.

$$P(\Omega - \Omega_0) + \Omega_0 \text{Tr}(\mathbf{S} - P)\boldsymbol{\varepsilon} \quad (5)$$

여기서 \mathbf{S} 는 외부응력이 되며 Ω_0 는 단위 셀의 초기 체적이다.

Parrinello는 일정한도와 압력이 부여된 시뮬레이션에 있어서 셀의 형상과 부피 변화로 인해 생기는 변형률의 섭동과 온도로부터 재료의 강성행렬(Stiffness matrix)을 구할 수 있는 Strain fluctuation method를 제안하였으며⁽¹⁶⁾ 다음과 같다.

$$\sigma_{ijk} = C_{ijk} \varepsilon_{kl} \quad (6)$$

$$C_{ijkl} = \frac{kT}{\langle V \rangle} \langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle^{-1} \quad (7)$$

여기서 $\langle V \rangle$ 는 셀 부피의 앙상블 평균 값이 되고, k 는 볼츠만 상수이다. Parrinello-Rahman 방법은 Gusev⁽¹⁸⁾ 등에 의해 다음과 같이 확장되었다.

$$C_{ijkl} = \langle \varepsilon_{kl} \sigma_{mn} \rangle \langle \varepsilon_{mn} \varepsilon_{kl} \rangle^{-1} \quad (8)$$

식 (8)의 경우 빠른 수렴성을 보이기에는 하지만, 계산된 강성행렬이 기본적으로 비대칭으로 도출된다. Strain fluctuation method의 경우 선형탄성 영역에서 유용한 방법으로써 인장시뮬레이션에 비해 짧은 시간 동안의 시뮬레이션으로도 기계적 물성을 도출할 수 있다. 나노복합재의 비선형적 거동이나 항복응력 예측과 관련해서는 단순인장 시뮬레이션이 유용하며, Wei⁽⁷⁾ 등은 시뮬레이션 셀의 체적변화만 가능하게 한 Berendsen 방법을 이용하여 일정한 비율로 하중을 증가시켜 항복응력값을 예측하였다. 또한 Griebel⁽⁸⁾ 등은 Nosé-Parrinello NPT를 이용하여 일정비율로 하중을 증가시키는 시뮬레이션을 수행하였다.

3.2 강성행렬 계산

폴리에틸렌과 2개의 나노복합재 단위 셀 구조는 초기 구조에 의해서 각각 등방성과 직교 이방성을 가정할 수 있다. 따라서 폴리에틸렌의 강성행렬 성분은 식 (9)와 같이 가정할 수 있다.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (9)$$

따라서 이에 부합되는 데이터들을 시뮬레이션을 통해 구한 강성행렬로부터 추출하였고, 수직응력과 전단 변형률을 연성화하는 성분들은 0으로 두었다. 여기서 대각 성분과 비대각 성분의 평균을 취하여 라메 상수(Lamé constant)를 구하고 이를 이용하여 영률(Young's modulus)과 푸아송 비(Poisson's ratio)를 구할 수 있다.

나노복합재의 경우 식 (10)과 같은 3차원 직교 이방성 컴플라이언스(compliance) 행렬을 구성할 수 있다. 여기서 컴플라이언스 행렬의 각 성분들 간의 관계식 식 (11)을 이용하여 종 방향(longitudinal)과 횡 방향(transverse)으로의 영률 및 푸아송 비를 계산할 수 있게 된다.

$$S_y = \begin{pmatrix} 1/E_1 & -\nu_{21}/E_2 & -\nu_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & -1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Table 2 Stiffness matrix components of systems

System	Stiffness matrix(GPa)					
PE	1.692	1.246	1.473	0	0	0
	1.246	1.766	1.120	0	0	0
	1.473	1.120	2.279	0	0	0
	0	0	0	0.3965	0	0
	0	0	0	0	0.2508	0
	0	0	0	0	0	0.7746
CFC	2.652	1.757	1.998	0	0	0
	1.757	2.923	1.783	0	0	0
	1.998	1.783	3.516	0	0	0
	0	0	0	0.381	0	0
	0	0	0	0	0.318	0
	0	0	0	0	0	0.502
IFC	2.479	1.819	0.421	0	0	0
	1.819	2.188	0.323	0	0	0
	0.421	0.323	34.340	0	0	0
	0	0	0	0.248	0	0
	0	0	0	0	0.274	0
	0	0	0	0	0	0.470

$$\frac{\nu_{ij}}{E_i} = \frac{\nu_{ji}}{E_j} \quad (11)$$

이 때 제3방향을 나노튜브의 길이 방향으로 두게 되면 13면과 23면이 동일한 대칭면이 되므로 제 1 방향과 제 2방향으로의 강성 행렬 성분은 비슷한 값을 가지게 된다.

Parrinello-Rahman fluctuation method로부터 구성된 강성행렬의 값은 Table 2에 주어져 있으며, 이로부터 계산된 영률과 푸아송비는 Table 3과 같다. 순수한 폴리에틸렌의 경우, Young's modulus나 푸아송 비 모두 일반적인 실험치와 비슷한 경향을 보이고 있으며, 나노복합재의 경우, 종방향의 강화효과에 비해 횡방향의 강화효과가 서로 다른 직교 이방성 재료의 특징을 보이고 있다. 특히 무한한 길이를 가지도록 한 경우와 단힌 탄소 나노튜브의 경우에서 종 방향으로의 영률이 두드러진 차이를 보이는 점은 다른 연구문헌에서 보인 것과 같은 경향을 보이고 있다. 이러한 특징으로부터 단힌 나노튜브의 길이를 더 크게 늘려서 시뮬레이션을 수행 할 경우 강화 효과가 더 높아질 것으로 예상 할 수 있다. 또한 체적분율의 차이로 인해 두 시스템의 물성치가 다르게 도출됨을 예측할 수도 있으며, 이는 시뮬레이션 셀의 크기를 늘리거나 줄이면서 시뮬레이션 할 경우 비교가 가능할 것으로 판단된 다.

3.3 열적 거동 및 물성변화

나노복합재의 경우, 기본적으로 고분자 기지 속 에 탄소 나노튜브가 심겨진 형태를 취하게 되므로, 일반적인 고분자재료의 열적 거동에 따르게 된다.

Table 3 Mechanical properties of systems

System	Property	Present study	C.Weiet al(10,0) ⁽⁷⁾	Grieble et al(10,10) ⁽⁸⁾
PE	E ₃ (GPa)	0.89	1.43	0.84
	E ₁ (GPa)	0.89	1.43	1.10
	ν ₃₁	0.41	-	0.43
	ν ₃₂	0.41	-	0.45
CFC	E ₃ (GPa)	1.89	1.97	1.74
	E ₁ (GPa)	0.94	-	0.80
	ν ₃₁	0.58	-	0.37
	ν ₃₂	0.26	-	0.32
IFC	E ₃ (GPa)	34.17	-	25.43
	E ₁ (GPa)	0.95	-	0.98
	ν ₃₁	0.17	-	0.22
	ν ₃₂	0.02	-	0.21

특히, 일반적인 고분자 재료의 경우 유리전이온도 (glass transition temperature)를 기점으로 하여 고분자의 분절 운동(segmental motion)에 변화가 생기게 되며 기계적 물성이 크게 변화하게 된다 유리전이온도 이상의 온도에서는 고분자 사슬들의 얽힘 완화(disentanglement)현상이 일어나게 되어 분자들간의 자유로운 움직임이 가능해 지고, 이로 인해 고분자 재료의 강성 값이 낮아지게 된다. 따라서 고분자 재료는 높은 강성을 유지할 수 있도록 하기 위해 유리전이 온도 이하의 사용온도 조건을 가지게 된다. 고분자재료의 유리전이 시점은 일반적으로 온도변화에 따른 밀도 변화율 곡선에서 변곡점이 나타나는 시점을 관찰하여 예측하게 되며, 이는 상기된 바와 같은 고분자 사슬들의 미시적 거동특성이 거시적으로는 밀도 변화율로 나타나기 때문이다.

본 연구에서는 나노복합재의 이러한 열적 거동 특성을 예측하기 위해 system CFC에 대해 온도를 점차적으로 낮추어 가면서 시뮬레이션을 수행하여 보았다. 온도변화를 주기 위해서, 초기에 Andersen-Berendsen방법으로 500피코 초(ps)동안 NPT 시뮬레이션을 수행한 셀로부터 100K이 될 때까지 40K 씩 온도를 낮추었으며, 각각의 단계에서는 300피코 초(ps)동안 NPT시뮬레이션을 수행하였다. 밀도값의 계산은 300피코 초(ps)동안의 평균값을 사용하지 않고 제일 마지막 프레임에서 계산된 밀도를 사용하였는데, 이는 온도를 낮추는 시뮬레이션의 수행에 있어서 이전 단계에서의 온도에 의한 영향을 없애주기 위해서이다. 또한 시뮬레이션 과정을 통해 보여지는 밀도의 표준 편차가 0.002g/cm^3

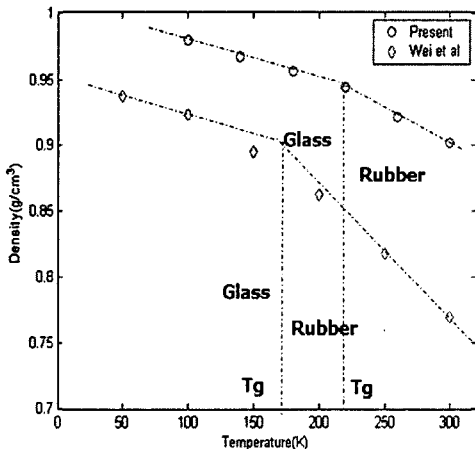
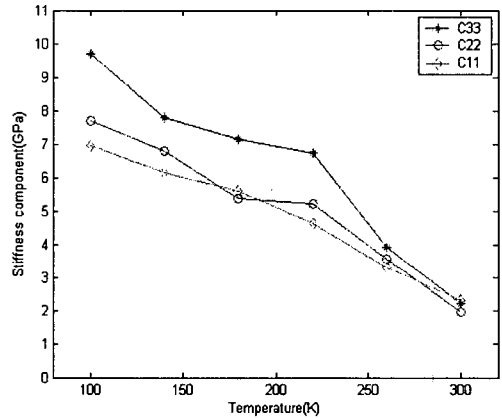


Fig. 4 Glass transition temperature of Capped CNT reinforced nanocomposites

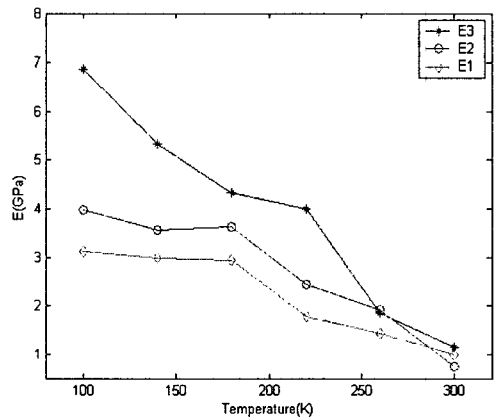
이하이기 때문에, 마지막 프레임에서의 밀도값은 평형상태가 유지된 셀의 밀도와 거의 동일하다.

온도에 따른 밀도 변화율 곡선은 Fig. 4에 주어져 있으며 약 220K 에서 변곡점이 생기게 됨을 확인할 수 있다. 이 값은 Wei⁽¹⁹⁾ 등의 연구에서 제시된 값보다 약간 큰 값이며, 이는 본 연구에서 사용된 폴리에틸렌 사슬의 분자량이 Wei⁽¹⁹⁾ 등의 연구에서 사용된 사슬보다 더 크기 때문에 보다 높은 온도까지 얽힘을 유지할 수 있기 때문이다. 제시된 결과로부터, 나노복합재의 사용온도가 상온이상이 되기 위해서는 폴리에틸렌 사슬의 분자량이 훨씬 더 증가된 형태가 되어야 함을 예측할 수 있다.

유리전이온도 예측과 더불어 각각의 온도에서 평형상태가 유지된 셀에 대해 N6T 시뮬레이션을



(a) Stiffness component vs Temperature



(b) Young's modulus vs Temperature

Fig. 5 Temperature dependent properties

수행 하여 영률과 강성행렬의 성분들이 온도에 따라 어떻게 변화하는지를 관찰하였다. 온도효과에 따른 기계적 물성의 경우 나노튜브가 유한한 길이로 심겨진 나노복합체의 분자동역학 전산모사 결과^(7,8)들이 각각 50K과 273K 에서의 결과를 제시 하였으나, 두 경우 모델링 과정에 있어서 고분자 사슬의 길이나 손대칭성(Chirality)이 서로 상이하기 때문에 두 결과의 직접적인 비교를 통해 온도 효과를 규명하기 어렵다. 또한 50K와 273K 라는 높은 온도차를 가지고 있음에도 불구하고 비슷한 강성을 가지는 것으로 보고되었다. 따라서 고분자 기지와 나노튜브의 구성이 동일한 셀에 대해서 온도에 따른 물성변화를 관찰하여 경향성을 파악할 필요가 있다. 온도 변화에 따른 나노복합체의 강성 행렬의 주요 성분과 이에 따른 영률의 변화는 Fig. 5에 도시하였다. 초기 300K의 경우에는는 각 방향으로의 강성이 거의 동일한 크기를 가진 등방성을 나타내지만, 온도를 점차 낮추어줌에 따라, 나노복합체의 길이방향 강성 변화율이 더 급격히 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 Particle형태로 강화된 나노복합체의 물성은 유리전이온도 이하에서 이방성을 가지게 됨을 알 수 있다. 그리고 전체적인 강성 변화율이 밀도 변화율과 유사한 형태로 도출된 것으로 볼 때, 유리전이온도를 기점으로 하여 강성변화율이 변화하게 됨을 알 수 있다. 이러한 거동특성은 전통적인 미시역학적 접근법으로는 예측할 수 없는 부분이라고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소 나노튜브가 강화재로 첨가된 고분자 복합체의 물성을 분자동역학 시뮬레이션을 통해 구하였으며, 나노복합체의 하중전달 메커니즘에 대하여 살펴보았다. 또한 강화 형태가 다른 두 경우에서의 결과를 통해 나노복합체의 물성이 탄소 나노튜브의 길이에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 나노튜브가 유한한 길이로 심겨진 나노복합체의 경우, 폴리에틸렌 사슬의 분자량에 따라 달라지게 되는 유리전이 특성을 보였으며, 유리전이온도 이상에서는 등방성에 가까우나 유리전이온도 이하에서는 두드러진 이방성 가지게 됨을 확인하였다. 본 연구는 나노튜브의 배열 방향이 나노복합체의 주축으로부터 점차 벗어나게 되는 경우에 따른 물성 예측으로 확대될 것이며, 이를 통해 최근 나노복합체의 물성예측과 관련해 전통적인 미시역학적 접근법을 활용하기 위해 제시되고 있는 등가 연속체 방법의 공간스케일에서의 가용성을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 나노 메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Iijima S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56~58.
- (2) Yakobson B. I., Brabec C. J. and Bernholc J., 1996, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities Beyond Linear Response," *Phys. Rev. Lett*, Vol.76, No. 14, pp. 2511~2514.
- (3) Frank S., Poncharal P., Wang Z. L., and W. A. de Heer, 1998, "Carbon Nanotube Quantum Resistors," *Science*, Vol. 280, No. 12, pp. 1744~1746.
- (4) Iijima S., Brabec C., Maiti A. and Bernholc J., 1996, "Structural Flexibility of Carbon Nanotubes," *J. Chem. Phys*, Vol. 104, No. 5, pp. 2089~2092.
- (5) Ajayan P. M., Schadler L. S., Giannaris S. C. and Rubio A., 2000, "Single Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness," *Adv. Mater*, Vol. 12, pp. 750~753.
- (6) Jia Z., Wang Z., Zu C., Liang J., Wei B., Wu D., and Zhu S., 1999, "Study on Poly(Methylmethacrylate)/Carbon Nanotube Composites," *Mater. Sci. Engrg. A*, Vol. 271, pp. 395~400.
- (7) Wei C., Srivastava D. and Cho K., 2004, "Structural Ordering in Nanotube Polymer Composites," *NANO LETTERS*, Vol. 4, No. 10, pp. 1949~1952.
- (8) Griebel M., and Hamaekers J., 2004, "Molecular Dynamics Simulations of the Elastic Moduli of Polymer-Carbon Nanotube Composites," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 193, pp. 1773~1788.
- (9) Jeong B. W. and Lim J. K., 2006, "Temperature and Loading-Rate Dependence on the Mechanical Behavior of Carbon Nanotubes," *Trans. of the KSME (A)*, Vol. 30, No. 7, pp. 809~815.
- (10) Accelrys Inc, San Diego, www.Accelrys.com.
- (11) Tersoff J., 1988, "Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon," *Phys. Rev. Lett*, Vol. 61, pp. 2829~2882.
- (12) Brenner D. W., 1990, "Empirical Potential for Hydrocarbons for use in Simulating the Chemical Vapor Decomposition of Diamond Films," *Phys. Rev. B*, Vol. 42, pp. 9458~9471.
- (13) Andersen H., 1980, "Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature," *J. Chem. Phys*, Vol. 71, No. 4, pp. 2384~2393.
- (14) Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Van Gasteren W. F., DiNola A., and Haak J. R., 1984, "Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath," *J. Chem. Phys*, Vol. 81, No. (8), pp. 3684~3690.

- (15) Frankland S. J. V., Caglar A., Brenner D.W., and Griebel M., 2002, "Molecular Simulations of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces," *J. Phys. Chem*, Vol. 106, pp. 3046~3048.
- (16) Parrinello M. and Rahman A., 1980, "Crystal Structure and Pair potentials: A Molecular Dynamics Study," *Phys. Rev. Lett*, Vol. 45, pp. 1196~1199.
- (17) Parrinello M. and Rahman A., 1982, "Strain Fluctuations and Elastic Constants," *J. ChemPhy*, Vol. 76, No. 5, pp. 2662~2666.
- (18) Gusev A. A., Zehnder M. M. and Suter U. W., 1996, "Fluctuation Formula for Elastic Constants," *Phys. Rev. B*, Vol. 54, No. 1, pp. 1~4.
- (19) Wei C., Srivastava D. and Cho K., 2002, "Thermal Expansion and Diffusion Coefficients of Carbon Nanotube-Polymer Composites," *NANO LETTERS*, Vol. 2, No. 2, pp. 647~650.