

분자동역학 전산모사를 이용한 나노튜브 강화 복합재료의 유리전이와 기계적 물성에 관한 파라메트릭 연구

A Parametric Study on the Glass Transition and Mechanical Properties of CNT Based Nanocomposites Using Molecular Dynamics Simulation

양 승 화* · 조 맹 효**

Yang, Seunghwa · Cho, Maenghyo

ABSTRACT

A parametric study to investigate the effects of composition variables on the glass transition and mechanical properties of CNT-based nanocomposites was performed using molecular dynamics simulations. In this study, matrix chain length and CNT length were chosen as the candidate characteristic parameters. In order to understand the effect of both parameters in detail, three sample sets having different chain lengths with the same CNT configuration and two sample sets having different CNT lengths with same chain length were prepared. Other parameters such as volume fraction and density were fixed to enable rigorous comparisons. Amorphous polyethylene is used as matrix polymer and (10,0) zigzag CNT is embedded into the matrix to reinforce polymer matrix. As a result, longer polymer chain length of matrix solely increased glass transition temperature but no reinforcing enhancement was observed. CNT length showed similar increase with little enhancement of elastic modulus. In addition to this, nanocomposites showed temperature-dependent elastic modulus jump passing thorough the glass transition region agrees well with experimental results.

Keywords: carbon nanotubes, nanocomposites, molecular dynamics, glass transition.

1. 서 론

탄소나노튜브를 강화재로 사용한 나노튜브/고분자 복합재료는 나노튜브의 우수한 물성을 경량화 된 고분자재료의 제작에 활용한 분야로써(Ajayan 등, 1994), 높은 잠재적 수요를 가지고 있다. 이미 잘 알려진 나노튜브의 높은 기계적 물성($E \sim 2\text{TPa}$)과 구조적 안정성 뿐만 아니라, 높은 전기전도성과 열전도성은 나노스케일-구조 재료(nano-structured material)의 개발에 있어서 다양한 가능성을 제시해 왔으며, 이에 따라 나노복합재에 대한 연구는 다기능성 재료(multi-functional material)분야로 대변되고 있다. 나노복합재의 제조와 응용에 관한 연구는 이미 국내에서도 연구실 단위의 실험이 가능할 정도로 저변이 확대되었으나, 나노복합재의

* 학생회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 Email: fafa77@snu.ac.kr

** 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 교수 Email: mhcho@snu.ac.kr

물성을 규명하는데 있어서는 나노튜브의 기지 내 배열을 비롯하여 분산, 정제, 기능화 등 나노복합체의 물성에 직접적으로 영향을 미치는 인자들에 대한 실험적 접근법이 가진 한계점으로 인해 분자동역학 전산모사와 같은 원자수준에서의 전산해석이 함께 활용되어왔다. 그러나 분자동역학 전산모사 통해 제시된 결과들은 제한적 범위에서의 결과를 제시하고 있으며, 고분자 기지의 조성과 나노튜브의 손대칭성(Chirality), 체적분율 등이 서로 다르게 구성되었기 때문에 직접적인 비교가 불가능하다. 또한 고분자재료에 있어서 가장 중요한 물성의 하나인 유리전이온도 예측에 있어서 기존의 실험적 결과들은 체적분율, 가소제(plasticizer), 상 분리(phase separation)등의 변수들로 인해 나노튜브의 유리전이 상승효과에 대해 상반된 결과(Xia 등, 2005; Xiong 등, 2006)를 제시하였다. 그러나 이에 대한 전산모사 결과는 충분히 제시되지 않았고, 전산모사 결과 역시 나노튜브의 첨가와 유리전이 온도에 대해 서로 다른 특성(Wei 등, 2002; Qi 등, 2005)을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 나노튜브의 유리전이시점과 그에 따른 기계적 물성 변화에 관한 파라메트릭 연구를 분자동역학 전산모사를 이용하여 수행하였다. 나노복합체의 조성을 이루는 여러 변수들 중에서 기지재료의 사슬길이나 나노튜브의 길이를 가변변수로 정하여 서로 다른 5개의 단위 셀을 구성하였고, 체적분율과 밀도, 손대칭성, 그리고 고분자 기지의 종류를 고정변수로 두어 유리전이 온도 변화에 대해 고분자 사슬의 길이나 나노튜브의 길이가 미치는 영향을 독립적으로 관찰하였다.

2. 방법론

2.1. 전산모사 셀 구성

본 연구에서는 원자 간의 상호작용을 묘사하기 위해 제일 원리적 계산(*ab initio* calculation)에서부터 파라미터들을 도입한 COMPASS[®] forcefield(Accelrys Inc)를 사용하였으며 (1)과 같다.

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

여기서 1-4항은 결합 원자간의 작용을 묘사하며, 5-10항은 결합 구조간의 상호작용을 묘사하는 교차 항 그리고 11-12항은 비결합 에너지를 묘사하는 항이다. 나노복합체 단위 셀 구조는 그림 1(a)와 같으며, 기지재료는 비정질 폴리에틸렌(Polyethylene)을 사용하였고, 강화제는 (10,0) zigzag 나노튜브를 사용하였다. 모든 전산모사 셀은 거시적 시스템의 효과를 반영하기 위해 주기경계조건(periodic boundary condition)이 적용되도록 하였다. 파라미터들의 영향을 고려하기 위해 준비한 5개의 전산모사 셀은 크게 고분자 기지를 이루는 사슬의 길이가 미치는 영향을 관찰하기 위해 준비한 3개의 셀(Set chain)과 나노튜브의 길이가 미치는 효과를 관찰하기 위해 준비한 2개의 셀(Set CNT)로 구분되며 그림 1(b)와 같다. 단위 셀의 단면은 30Å × 30Å의 크기를 가지도록 하였고 셀의 길이는 나노튜브의 길이와 체적 분율에 따라 다르게 조정되었다. 단위 셀의 조성, 체적분율 등에 관한 정보는 표 1에 정리하였으며, 전산모사 셀의 구성과 에너지 최소화

(energy minimization) 과정에 관한 자세한 정보는 참고문헌(양승화, 조맹효, 2007)을 통해 확인할 수 있다.

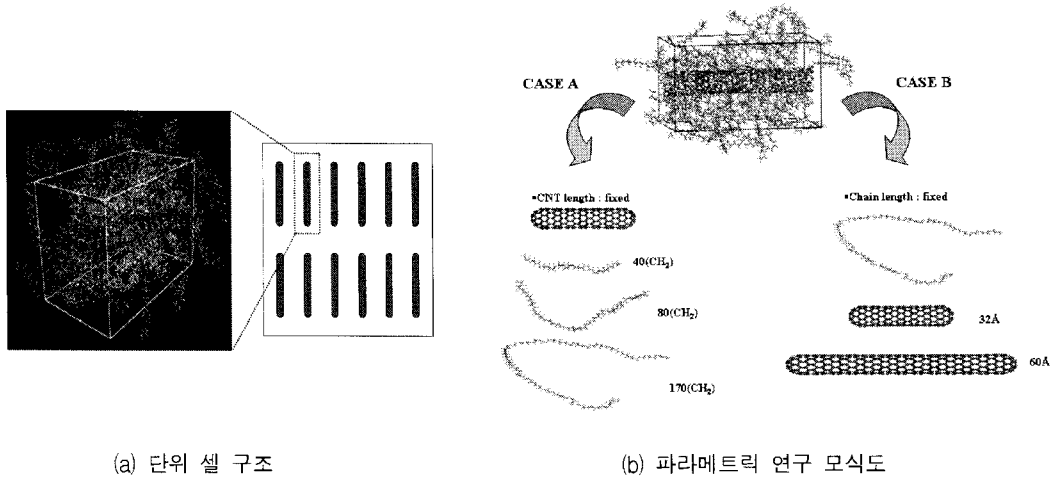


그림 1 나노복합재 전산모사 셀 구성

표 1 전산모사 셀 조성

Set Chain					Set CNT				
System	Chain	# of chains	CNT length	Vol. fraction	System	Chain	# of chains	CNT length	Vol. fraction
40CNC	40(CH ₂)	34	32Å	0.34	32ANC	170(CH ₂)	8	32Å	0.34
80CNC	80(CH ₂)	17	32Å	0.34	58ANC	170(CH ₂)	12	58Å	0.34
170CNC	170(CH ₂)	8	32Å	0.34					

2.2. 앙상블 전산모사

구성된 셀로부터 유리전이 거동과 기계적 물성을 예측하기 위해서는 각각 NPT 앙상블(ensemble) 전산모사와 NVT 앙상블 전산모사를 수행해야 한다. 일반적으로 고분자 재료의 유리전이 영역은 냉각 또는 가열 과정을 반영한 전산모사를 통해 각각의 온도에 따른 밀도변화 곡선에서 변곡점이 나타나는 영역으로부터 예측할 수 있다. 이를 위해 준비된 단위 셀에 대해 Andersen-Berendsen NPT 시뮬레이션을 수행하여 온도에 따른 밀도 변화를 관찰하였다. 냉각과정의 각 스텝별 온도 편차는 40K이며, 대기압(1atm) 상태에서 셀의 체적변화를 관찰하였다. 각 셀에서의 초기온도 및 최종 온도와 전산모사 시간은 표 2에 정리하였다.

표 2 냉각 전산모사 과정

Set Chain					Set CNT				
System	초기 온도(K)	시간(ps)	최종 온도(K)	시간(ps)	System	초기 온도(K)	시간(ps)	최종 온도(K)	시간(ps)
40CNC	300	400	100	300	32ANC	500	500	180	300
80CNC	420	500	140	300	58ANC	540	600	180	300
170CNC	500	500	180	300					

NPT 앙상블을 통해 각각의 온도에서 평형상태에 이른 시스템에 대한 기계적 물성 예측은 Parrinello-Rahman constant stress 앙상블과 변형률 섭동법(strain fluctuation method)(Parrinello, Rahman, 1982)을 이용하여 수행하였다. Parrinello-Rahman 방법을 이용한 앙상블 시뮬레이션 결과로부터 기계적 물성을 도출하는 변형률 섭동법은 단순인장과 동일한 하중조건을 부여하고 그에 따른 응력-변형률 관계식으로부터 영률(Young's modulus)을 계산하는 등인장률 방법(constant stress rate)에 비해 전산모사 시간이 짧다는 장점을 지니고 있으며, 다음과 같은 관계식에 의해 강성행렬을 구한다.

$$C_{ijkl} = \frac{kT}{\langle V \rangle} \langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle^{-1} \quad (2)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수이며 $\langle V \rangle$ 는 체적의 앙상블 평균값이다.

3. 전산모사 결과

3.1. 기지재료 고분자 사슬의 영향

기지재의 고분자 사슬길이에 따른 나노복합재의 온도-밀도 그래프는 그림 3에 도시하였으며, 고분자 사슬의 길이가 길어질수록 유리전이 온도가 증가하는 결과를 보이고 있다. 이는 고분자 사슬의 길이가 길수록 사슬간의 얽힘이 복잡해져 보다 높은 온도까지 얽힘이 유지되는 일반적 고분자재료의 특성이 나노복합재의 거동에서도 동일하게 나타남을 의미 한다. 그러나 나노복합재의 경우 나노튜브와의 반데르 발스 결합력에 의해 나노튜브 주위를 둘러싼 흡착층(adsorption layer)이 형성되므로 사슬간의 얽힘 구조와 나노튜브-기지재료 간의 흡착층의 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 단위체의 수가 점차 늘어날 경우 유리전이 온도의 증가폭은 감소하게 되는 포화(saturation)현상이 관찰되었으며, 이로 미루어볼 때 고분자 사슬의 길이가 임계 값 이상이 되면 유리전이 온도는 더 이상 증가하지 않을 것으로 예상된다. 온도에 따른 영률의 변화는 그림 4에 도시하였다. 나노복합재는 유리전이 온도를 기점으로 하여 강성계수가 급격히 증가하는 거동을 보였으며, 이러한 강성계수의 도약현상은 실험적으로 관찰된 결과(Velasco-Santos 등, 2003; Xiong 등, 2006)와 동일한 경향을 나타낸다. 고분자 사슬의 길이가 서로 다른 경우의 길이방향 영률을 비교한 결과, 영률이 급격히 증가하는 시점만 다를 뿐 유리전이 온도 이하에서의 물성은 거의 동일한 것으로 분석되었다. 이는 고분자 사슬의 길이가 흡착층이 와해되는 온도에만 영향을 줄 뿐, 흡착층의 강도와 이에 기인한 영률의 증가에는 기여하지 못함을 의미 한다. 그러나 유리전이 온도가 높다는 것은 보다 높은 온도까지 높은 강성을 가질 수 있다는 것이므로 나노복합재를 이용한 구조 설계에 있어서 보다 넓은 범위의 온도 선택을 가능하게 한다.

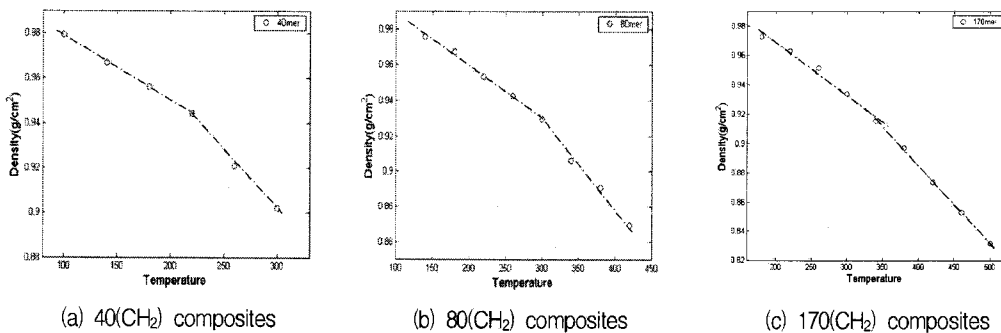
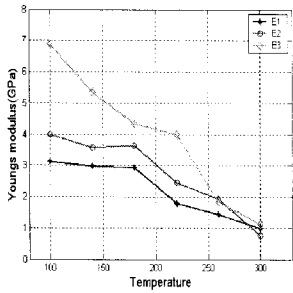
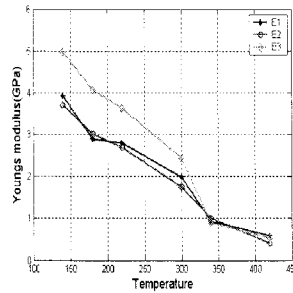


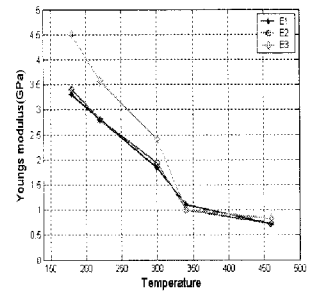
그림 3 고분자 사슬 길이에 따른 온도-밀도 그래프



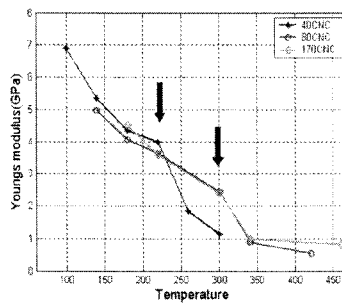
(a) 40(CH₂) 시스템



(b) 80(CH₂) 시스템



(c) 170(CH₂) 시스템

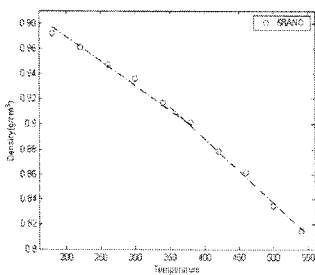


(d) 길이방향 영률 비교

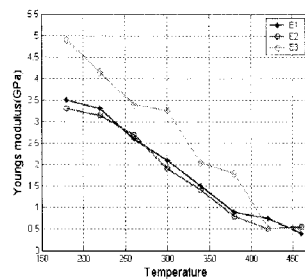
그림 4 고분자 사슬 길이에 따른 영률 변화

3.2. 나노튜브 길이의 영향

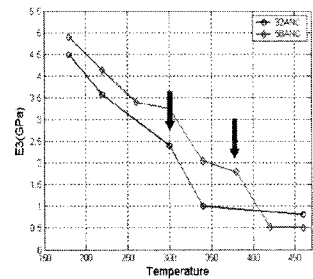
나노튜브의 길이가 서로 다른 두 경우에서의 유리전이 온도 변화와 영률의 변화는 그림 5에 주어져 있으며, 나노튜브의 길이가 긴 경우 유리전이 온도가 약 15K가량 더 증가한 것으로 나타났다. 이는 증가된 나노튜브의 길이와 계면의 넓이로 인해 고분자 사슬의 흡착층 형성이 보다 용이하게 되어 나타나는 것으로 판단된다. 영률 변화에 있어서는 나노튜브의 길이가 길어질 경우 보다 높은 전단응력 전달 메커니즘이 가능하기 때문에, 고분자 사슬의 길이를 변화 시킨 경우와는 다른 경향을 보일 수 있다. 그러나 그림 5와 그림 4의 결과를 비교할 경우 영률의 두드러진 증가는 보이지 않는데, 이것은 나노튜브의 길이가 충분한 응력전달이 이루어질



(a) 온도에 따른 밀도 변화



(b) 온도에 따른 영률 변화



(c) CNT 길이에 따른 영률 비교

그림 5 나노튜브의 길이에 따른 유리전이 및 기계적 물성 변화

만큼 길지 않기 때문이다. 나노튜브의 길이와 기계적 물성 강화효과에 대해서는 다양한 길이의 나노튜브를 고려한 전산모사와 Shear-lag 모델과 같은 미시역학적 접근법의 연계를 통해 좀 더 명확히 규명될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 나노복합재의 유리전이 거동과 기계적 물성에 대해 기지재의 고분자 사슬 길이와 강화재로 사용된 나노튜브의 길이가 미치는 영향을 알아보았다. 고분자 사슬의 길이가 길어질수록 나노튜브 주위의 흡착층 형성과 사슬 간 얽힘 특성에 의해 나노복합재의 열적 안정성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 나노튜브의 길이 역시 이와 유사한 특징에 의해 유리전이 시점을 증가시켰으나, 두 경우 모두 나노튜브가 충분한 하중전달을 할 수 있을 만큼 길지 않아 기계적 물성의 강화효과는 두드러지지 않은 결과를 보였다. 이는 나노복합재료의 실제 제조와 이를 이용한 설계에 있어 유용한 정보가 될 것으로 판단되며, 향후 나노튜브의 임계 길이와 고분자 기지의 결정화 배열 등이 고려된 연구로 확장될 것이다.

후기

본 연구는 한국과학재단이 주관하는 서울대학교 마이크로 열시스템 연구센터의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex and D. Trauth, (1994) Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite, *SCIENCE*, 265(5176), pp.1212-1214.
- C.Velasco-Santos, A.L.M. Hernández, F. Fisher, R. Ruoff and V.M. Castano. (2003) Dynamical-mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethylmethacrylate nanocomposites, *J.Phys.D:Appl.Phys.*, 30, pp.1423~1428.
- H. Xia and M. Song. (2005) Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites, *Soft Matter*, 1, pp.386-394.
- J.W. Xiong, Z. Zheng, X.M. Qin, M. Li, H.Q. Li, X.L. Wang. (2006) The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite, *Carbon*, 44, pp.2701-2707.
- H. Andersen, (1980) Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem Phys.*, 71(4) pp.2384-2393.
- Accelrys Inc, San Diego, www.Accelrys.com.
- C. Wei, D. Srivastava, and K. Cho, (2002) Thermal expansion and diffusion coefficients of carbon nanotube-polymer composites, *NANO LETTERS*, 2(2), pp.647-650.
- M.Parrinello, and A. Rahman, (1982) Strain fluctuations and elastic constants, *J.Chem.Phys.* 76(5), pp.2662-2666.
- D. Qi, J. Hinkley, G.W. He, (2005) Molecular dynamics simulation of thermal and mechanical properties of polyimide-carbon-nanotube composites, *Modelling.Simul.Mater.Sci.Eng*, 13, pp.493-507.
- 양승화, 조맹효, (2007) 분자동역학 전산모사를 이용한 나노튜브/고분자 나노복합재의 물성해석, 대한기계학회논문집(A), 31(2), pp.237-244.