

# 인장하중이 부여된 나노복합재의 열전도 특성

## Characteristic of Thermal Conductivity of Nanocomposites under mechanical loading

유수영\* · 양승화\*\* · 최준명\*\*\* · 조맹효\*\*\*\*

Yu, Suyoung · Yang, Seunghwa · Choi, Joonmyung · Cho, Maenghyo

### 요약

본 연구는 분자동역학 전산모사를 통하여 나일론 6 고분자재료 및 나일론 6 고분자재료를 기지재료로 사용하는 나노복합재에 대하여 인장하중을 부여하고, 인장에 의하여 발생하는 구조적 변화 및 물질의 구조적 특성과 열전도 특성 사이의 상관관계를 규명하였다. 나노복합재의 열전도특성을 변화시키는 주요 인자로는 나노입자, 인장에 의한 고분자 사슬의 배열 변화, 자유부피(free volume)의 변화이다. 고분자 사슬이 열전달 방향으로 배열될 경우 음양자(phonon)의 흐름을 가속화하여 열전도특성이 증가하며, 반면 자유부피의 증가는 음양자의 산란을 증가시켜 열전도특성이 저하된다. 따라서 서로 상반작용을 하는 두 인자가 복합적으로 작용하여 열전도 특성을 결정한다. 인장 하중이 부여됨에 따라 시스템의 열전도특성이 증가하며, 각 시스템의 증가 정도는 시스템의 구조적 특성에 따라 서로 다르다.

**keywords** : 열전도, 인장하중, 나노복합재, 분자동역학

### 1. 서론

고분자재료는 다기능성(multifunctional) 특성 및 무게의 이점 때문에 다양한 영역에 적용되고 있다(Erik, 2000; Koo, 2007). 특히 반도체장비 및 미세전기회로 등의 경우 높은 열전도특성을 가진 고분자재료를 필요로 한다. 일반적으로 고분자재료는 반도체재료 및 금속재료에 비하여 매우 낮은 열전도특성을 가지고 있다. 따라서 인장하중에 의한 열전도특성의 강화 효과는 실험 및 시뮬레이션을 통하여 규명되어 왔다(Andersen, 1966). 이는 고분자사슬이 한 방향으로 배열함으로써 음양자의 이동 속도가 증가함으로써 도출된 결과이다. 최근 연구를 통하여 분자동역학 전산모사를 이용하여 단일 고분자사슬의 열전도율을 측정된 결과 열전도율이 100W/mK 수준으로 증가하는 것을 확인하였다(Henry, 2009).

따라서 본 연구에서는 인장하중이 고분자재료 및 고분자 나노복합재료의 열전도 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 나일론 6로 구성된 고분자 시스템과 나일론 6 및 실리카 나노입자를 포함한 두 개의 고분자 나노복합재를 구성하였다. 입자의 크기효과를 규명하기 위하여 7.2Å, 18Å의 입자를 사용하였으며, 인장에 의한 크기효과를 규명하기 위하여 60%의 인장을 가하는 동안 변화하는 orientational order 및 자유체적의

\* 학생회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 sinvi428@snu.ac.kr  
\*\* 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사후연구원 fafa77@snu.ac.kr  
\*\*\* 학생회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 nodie44@snu.ac.kr  
\*\*\*\* 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 교수 mhcho@snu.ac.kr

변화를 분석하였다. 고분자재료 및 고분자 나노복합체에 대한 열전도율 변화는 비평형분자동역학 방법론을 적용하여 Material Studio 5.5 및 LAMMPS를 통하여 수행되었다.

## 2. 구조물 및 유체의 모형화

본 연구에서 고분자재료의 열전도 특성과 특성 인자들 사이의 상관관계를 규명하기 위하여 서로 다른 세 종류의 시스템을 구성하였다. 우선 나일론 6 고분자재료를 바탕으로 주기경계조건이 부여된 비정질 셀을 구성하였다(그림 1(a)). 또한 전도 특성이 월등한 나노입자에 의한 열전도 강화효과를 규명하고자 구형의 실리카 나노입자를 강화재로 포함하는 나노복합체를 구성하였다. 나노입자의 크기 효과를 규명하기 위해 나노복합체 I(그림 1(b))은 7.2Å의 입자(체적비 2.8%)를 나노복합체 II(그림 1(c))는 18Å의 입자(체적비 18%)를 포함하고 있다. 각 셀의 길이는 38.94, 37.38, 53.64Å이다.

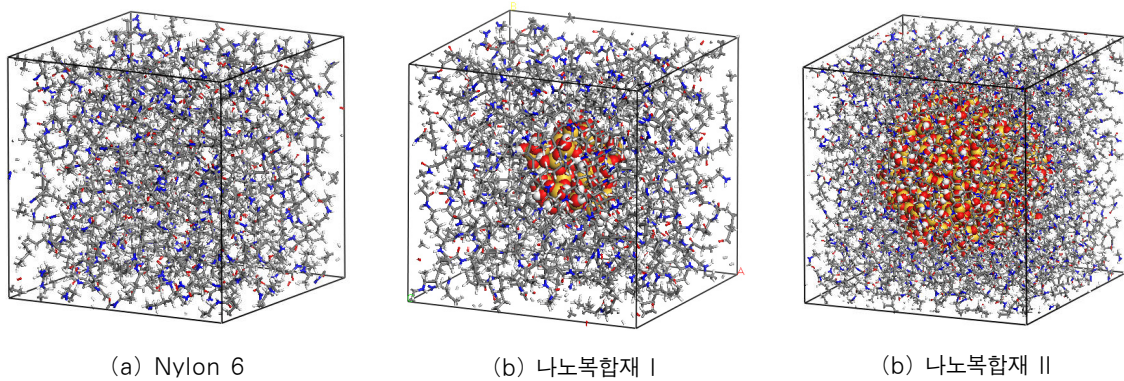


그림 1 분자동역학 전산모사 모델

위와 같이 구성된 세 시스템을 conjugation gradient 방법론을 이용하여 안정화한 후, 300K, 1atm 조건 하에서 NPT 앙상블 시뮬레이션을 수행하여 평형 상태 도출하였다. 이 후 변형률 60%의 인장을 부여하였다. 평형상태에서의 나일론 6와 나노복합체의 밀도는 각각 1.10, 1.20 1.30cm<sup>3</sup>으로 실험을 통해 알려진 값과 일치함을 확인하였다. 인장은 NPT 앙상블 시뮬레이션을 통하여 부여되었으며, 인장률은 0.001/ps로 고정하였다. 인장이 부여되지 않는 다른 두 방향으로 1atm의 압력을 부여하고 NPT 앙상블을 수행함으로써 포아송 효과가 발현될 수 있도록 설정하였다. 인장 시뮬레이션은 등방성 특성을 도출하기 위하여 x,y,z 세 방향으로 반복적으로 수행되었다.

비평형분자동역학 전산모사 이용하여 인장된 셀의 열전도특성을 예측하기 위하여 변형 전의 상태부터 60%의 변형이 발생할 때까지 10% 간격으로 셀을 도출하였다. 셀 양쪽 끝에 동일한 양의 에너지를 부여 및 제거함으로써 내부에 에너지 차이를 생성한다. 이 후 셀 내부의 온도구배를 통하여 열전도율을 계산할 수 있다. 본 과정은 NVE 앙상블을 이용하여 500ps 동안 수행되며, 시스템 내부의 열유속( $J_p$ ) 및 열전도율( $\lambda$ )은 Fourier 법칙을 이용하여 도출할 수 있다.

$$\lambda = -\frac{J_q}{\nabla T}, \quad J_q = \frac{E}{2A_c \Delta t} \quad (1)$$

위의 식에서  $E$ 는 부여한(제거한)에너지(0.008kcal)이며,  $\nabla T$ 는 평형상태에서의 온도구배,  $A_c$ 는 열흐름 방향의 단면의 넓이,  $\Delta t$ 는 에너지의 변화를 부여하는 시간 단위(1fs)이다.

### 3. 해석결과의 분석

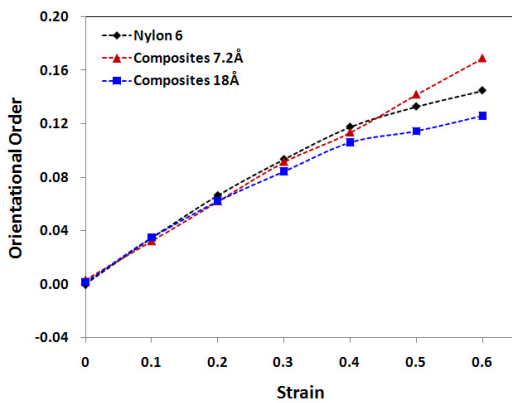
#### 3.1. 인장하중에 의한 시스템의 구조적 변화

인장하중에 의한 시스템의 구조적인 변화를 살펴보기 위하여, 시스템 내부에 존재하는 고분자 사슬의 배열 상태의 변화 및 자유체적의 변화를 분석하였다. 고분자사슬의 배열 정도는 orientation order를 이용하여 계량화할 수 있는데, orientation order는 다음과 같이 두 원자 사이의 방향 벡터와 열흐름 방향의 벡터의 내적 값을 이용하여 계산할 수 있다.

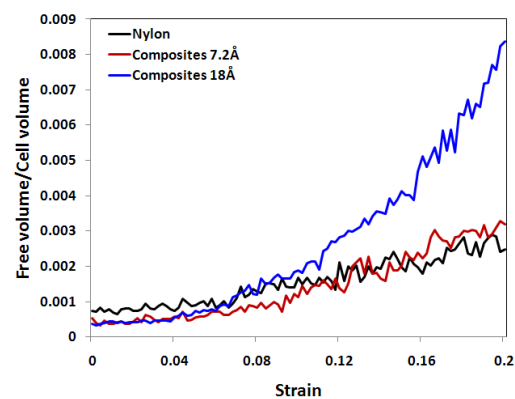
$$\text{orientation order} = 1.5 \langle (e_i \cdot e_p)^2 \rangle - 0.5 \quad (2)$$

위의 식에서  $e_i$ 는 두 원자 사이의 방향벡터이며,  $e_p$ 는 열흐름이 발생하는 방향의 벡터이다. Orientation order의 값은 -0.5부터 1까지 변화하는데, 값이 1에 가까워질수록 고분자 사슬이 열흐름 방향에 평행하게 배열되었음을 의미한다. 그림 2(a)에 각 시스템에 대한 결과를 제시하였다. 세 시스템 모두 변형률이 증가에 따라 orientation order가 증가한다. 40%의 변형이 발생하는 구간까지 살펴보면 나일론 6의 orientation order가 복합재와 비교해 빠른 속도로 증가함을 확인할 수 있다. 나노복합재의 경우에도 보다 큰 나노입자를 포함한 복합재 II의 경우가 느린 증가 경향성을 보임을 확인할 수 있다. 이를 통하여 큰 입자가 포함될수록 고분자 사슬의 인장 방향으로의 배열 정도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 입자가 커질수록 사슬의 배열에 의한 열전도 특성의 향상은 약화된다.

자유체적이 증가할수록 시스템의 밀도가 낮아지고, 이는 음양자의 분산 현상이 발생할 수 있는 공간이 증가함을 의미한다. 따라서 자유체적의 증가는 시스템의 열전도특성을 저하시킨다. 그림 2(b)를 통하여 인장에 의한 시스템 내부의 자유체적 변화를 살펴볼 수 있다. 그림 2(b)에 표시된 값들은 시스템의 기본 체적을 고려하여 표준화된 값이다. 그림에서 볼 수 있듯이 자유체적 역시 시스템의 인장과 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 세 시스템 중 나일론 6의 자유체적 변화가 가장 완만하며, 나노복합재 II의 경우 급격한 변화를 보임을 알 수 있다. 이와 같은 급격한 자유체적의 변화는 시스템의 열전도특성을 낮춘다.



(a) 변형률-orientation order 변화



(b) 변형률-자유체적 변화

그림 2 인장에 따른 시스템의 구조적 변화 분석

#### 3.2. 인장하중에 의한 열전도 특성의 변화

인장하중에 의한 열전도율의 변화는 그림 3과 같다. 나일론 6와 나노복합재 I의 경우 셀의 변형에 비례하여 열전도특성이 증가함을 확인할 수 있다. 또한 두 시스템의 열전도율이 동일한 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노복합재 I의 경우 열전도특성이 좋은 나노실리카 입자를 포함하고 있음에도 불구하고 강화

효과를 보이지 않는다. 반면 나노복합재 II의 경우 40%의 변형구간에서는 열전도특성이 증가하지만, 40% 이후구간에서 열전도율이 변형되기 전에 비하여 감소하고 있다. 하지만 40% 이전의 구간에서의 인장에 의한 열전도 강화효과는 다른 두 시스템에 비하여 저조함을 볼 수 있다. 앞에서 살펴보았듯이 낮은 orientation order 값과 높은 자유체적이 시스템의 열전도 특성에 부정적인 영향을 미치게 되고, 따라서 인장에 따른 강화 효과가 약화된다.

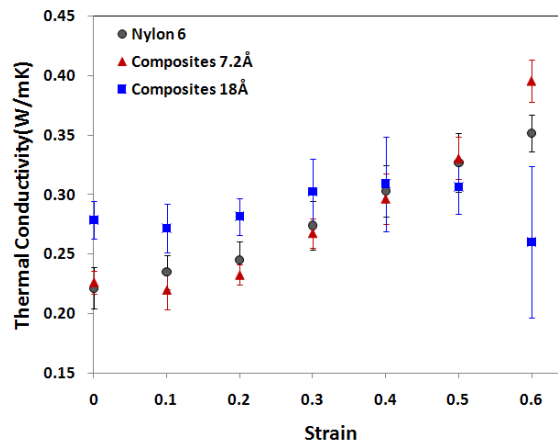


그림 2 인장에 따른 시스템의 열전도특성 변화

#### 4. 결론

인장이 부여된 고분자재료 및 고분자 기반의 나노복합재료에 대하여 비평형분자동역학 방법론을 이용하여 열전도특성을 규명하였다. 인장이 부여된 고분자재료의 경우 체인의 배열에 의하여 열전도특성이 상승한다. 1nm이하의 작은 입자를 포함한 나노복합재의 경우 계면에서 발생하는 열저항에 의하여 열전도특성의 상승 효과가 상쇄되고 순수한 고분자재료와 동일한 열전도특성을 보인다. 반면 1nm이상의 입자를 포함한 나노복합재의 경우 입자에 의하여 열전도특성이 상승된다. 하지만 인장이 부여될 때 사슬의 배열 정도가 느리게 이루어지고 동시에 자유체적이 급격하게 증가하게 되어 열전도특성의 강화효과가 약화하게 된다. 또한 40%에서 기지재료의 파괴현상이 발생하게 되면서 열전도율이 감소한다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 국가지정연구실사업(NRL)에 의하여 수행되었습니다. (no. R0A-2009-0018920)

#### 참고문헌

- Erik. S.W. et al.** (2000) Polyimide foams for aerospace vehicles, *High Performance Polymers*, 12 ,pp.1~12.
- Koo. J.H.** (2007) Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications, *MacGraw-Hill*.
- Andersen. D.R.** (1966) Thermal conductivity of polymers, *Chemical Reviews*, 66(6), pp.677~690.
- Henry A. Chen G.** (2009) Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, *Physical Review B*, 79, 144305