

분자동역학 전산모사를 이용한 폴리유산 스테레오 콤플렉스 나노복합재의 가수분해에 따른 열탄성 물성 예측 연구

기에림* · 이만영** · 양승화*†

A Molecular Dynamics Simulation Study on the Thermoelastic Properties of Poly-lactic Acid Stereocomplex Nanocomposites

Yelim Ki*, Man Young Lee**, Seunghwa Yang*†

ABSTRACT: In this study, the thermoelastic properties of poly lactic acid (PLA) based nanocomposites are predicted by molecular dynamics (MD) simulation and a micromechanics model. The stereocomplex mixed with L-lactic acid (PLLA) and D-lactic acid (PDLA) is modeled as matrix phase and a single walled carbon nanotube is embedded as reinforcement. The glass transition temperature, elastic moduli and thermal expansion coefficients of pure matrix and nanocomposites unit cells are predicted though ensemble simulations according to the hydrolysis. In micromechanics model, the double inclusion (D-I) model with a perfect interface condition is adopted to predict the properties of nanocomposites at the same composition. It is found that the stereocomplex nanocomposites show prominent improvement in thermal stability and interfacial adsorption regardless of the hydrolysis. Moreover, it is confirmed from the comparison of MD simulation results with those from the D-I model that the interface between CNT and the stereocomplex matrix is slightly weak in nature.

초 록: 본 연구에서는 폴리유산 나노복합재의 열탄성 거동을 예측하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하고 그 결과를 열탄성 미시역학 모델 예측해와 비교하였다. 폴리유산의 두 이성질체인 D유산(Poly D-lactide)와 L유산(Poly L-lactide)을 혼합한 스테레오 콤플렉스를 모델링하였고 이들을 기지로 사용한 탄소나노튜브 나노복합재를 구성하였다. 유산의 분해 유무에 따른 유리전이온도와 탄성계수 그리고 열팽창계수를 앙상블 전산모사를 통해 예측하였다. 미시역학 모델에서는 계면의 완전 결합을 가정한 이중입자 모델을 적용하여 탄성계수와 열팽창계수를 동일한 조성에서 예측하였다. 그 결과 열적 안정성에 있어 스테레오 콤플렉스에 탄소나노튜브가 첨가될 경우 유산의 뛰어난 계면 흡착과 이에 따른 열적 안정성 향상을 보였다. 순수한 유산과 나노복합재 모두 가수 분해에 따른 열적 특성 변화는 관찰되지 않았다. 또한, 스테레오 콤플렉스와 나노튜브 간 계면은 약한 불완전 결합 상태임을 알 수 있었다.

Key Words: 분자동역학(Molecular dynamics simulation), 생분해성 고분자(Biodegradable nanocomposites), 폴리유산(Poly-lactic acid), 스테레오 콤플렉스(Stereocomplex), 이중입자 모델(Double inclusion model), 열탄성(Thermoelasticity)

Received 6 August 2018, received in revised form 2 November 2018, accepted 9 November 2018

*School of Energy Systems Engineering, Chung-Ang University (E-mail: yr1375@naver.com)

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

**The 4th R&D Institute – 4, Agency for Defense Development

1. 서 론

석유자원 고갈과 환경오염 문제로 인해 현대 과학기술과 산업분야에서는 이러한 에너지적 위기에 대응할 수 있는 친환경적이고도 우수한 물성을 가진 경량 소재 개발의 필요성이 오랫동안 제기되어왔다. 폴리유산(Poly-lactic acid)은 대표적인 바이오매스 기반의 친환경 고분자 소재로써, 섬유, 필름, 식품용포장재 등에서 기존의 석유화학 기반 고분자를 대체하는 소재로 활용되어 오고 있다[1]. 폴리유산은 옥수수 또는 사탕수수와 같은 식물 재료를 원료로 만들어지며, 가수분해 이후 젖산을 생성하기 때문에 인체에 무해하다. 또한 폴리유산의 생산 및 공정과정부터 폐기까지의 이산화탄소 배출량은 폴리에스터 보다 56%나 적은 것으로 알려져 있다[2]. 최근 3차원 프린터의 발달과 보급에 따라 폴리유산은 ABS수지와 함께 3차원 프린터의 대표적인 필라멘트 소재로 사용되기도 한다. 또한 구조용 소재분야에서는 폴리프로필렌을 대체할 수 있는 자동차 내장재로 주목 받고 있으며, 특히 폴리유산이 가진 열안정성과 결정화도를 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

폴리유산은 두 이성질체인 D유산(D-lactide)과 L유산(L-lactide)으로 구분되며 열적 특성을 향상시키기 위해 두 유산을 혼합하는 스테레오 콤플렉스(Stereocomplex) 형태로 적용되기도 한다. 그럼에도 불구하고 폴리유산이 기존의 올레핀계 열 구조용 고분자를 대체하기 위해서는 보다 향상된 결정화도와 열탄성물성의 확보가 필요하다. 최근에는 L유산과 스테레오 콤플렉스에 그래핀을 첨가한 결과 결정화도와 열적 안정성이 향상될 수 있다는 연구가 보고된바 있다[3]. 실제로 탄소나노튜브와 그래핀과 같은 나노카본 소재는 고분자 소재의 자기조립을 유도할 수 있는 앵커블록(anchor block)으로 사용될 수 있음이 분자스케일 전산모사를 통해 밝혀진 바 있다[4-7]. 뿐만 아니라 그래핀과 탄소나노튜브의 경우 높은 탄성계수와 구조적 안정성을 가지고 있기 때문에 폴리유산의 결정화도 뿐만 아니라 기계적, 열적, 전기적 물성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 나노카본은 근본적으로 공업용 폴리머와의 계면특성이 좋지 않다는 단점을 가지고 있기 때문에[8,9], 폴리유산과의 계면 특성과 혼화성(miscibility)에 대한 분자수준의 이해가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 생분해성 고분자인 폴리유산 소재에 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재의 계면특성과 열탄성 거동을 분자동역학 전산모사를 통해 예측하는 방법론을 제시한다. 또한 실험적으로 접근하기에 어려움이 있는 폴리유산과 탄소나노튜브 간 계면 특성 이해를 위해 계면의 완전결합을 가정한 열탄성 미시역학 예측해를 참고값으로 하여 계면의 불완전성을 고찰하였다. 또한, 폴리유산의 가수분해 유무에 따른 열탄성 거동 예측을 통해 가수분해 전후의 계면특성과 열탄성 물성 변화 정도를

정성적으로 비교하였다.

2. 방법론

본 연구에서는 상용 분자동역학 프로그램인 Material Studio 2018[10]을 이용하여 분자모델링 및 에너지 최소화 과정을 진행하였으며, 원자간 상호작용 묘사를 위해 PCFF 포스필드를 사용하였다[11]. 열탄성 거동 묘사 및 앙상블 전산모사는 Sandia National Research Lab에서 제공하는 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 프로그램을 사용하여 수행하였다[12].

2.1 단위 셀 분자모델링

본 연구에서는 폴리 L유산과 폴리 D유산(PDLA)이 혼합된 스테레오 콤플렉스를 기지재료로 모델링하였다. 생분해 전후의 구조를 묘사하기 위해 단량체의 개수가 서로 다른 두 종류의 사슬을 구성하였으며, 가수분해 전과 후 각각 50개(U-체인)와 10개(C-체인)의 단량체를 가지도록 하였다. 가수분해가 된 구조는 한 개의 U-체인이 다섯 개의 C-체인으로 분해되었다고 가정한다. 가수분해 전후의 원자 수 보존을 위하여, 가수분해 전 단위 셀은 10개의 U-체인으로 구성하였고, 가수분해 이후의 단위 셀은 50개의 C-체인으로 구성하였다. 스테레오 콤플렉스에서 L유산과 D유산의 비는 1:1인 경우만을 고려하였다.

폴리유산 나노복합재의 경우 결합이 없는 (10,0)의 단일벽 탄소나노튜브를 가수분해 전/후의 스테레오 콤플렉스 내부에 첨가하여 구성하였으며, x 방향을 나노튜브의 길이 방향으로 설정하였다. 나노복합재는 탄소나노튜브의 길이 방향을 포함한 x, y, z 모든 방향으로 주기경계조건을 부여하였다. 이에 따라, 나노복합재 단위 셀은 가로등방성을 가지게 되며 주기경계조건에 의하여 무한히 긴 탄소나노튜브가 포함된 구조가 된다. 따라서, 이후의 미시역학 모델링에서는 강화재에 해당하는 나노튜브를 세장비가 무한히 큰 무한실린더(infinite cylinder) 형태로 가정하였다. 폴리유산

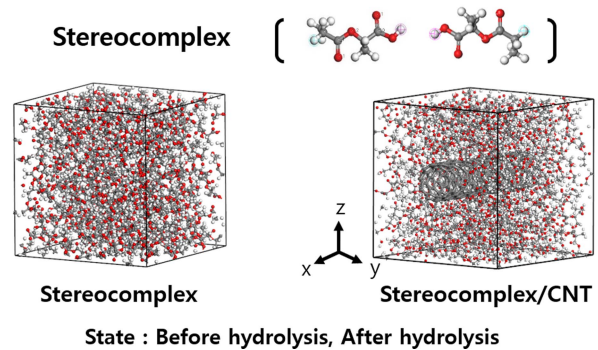


Fig. 1. Molecular structures of stereocomplex and nanocomposites

과 복합재의 밀도는 1.27 g/cm^3 , 1.68 g/cm^3 이다. 나노복합재의 경우 나노튜브의 체적분율은 6.23%이다. 본 연구에서 고려한 폴리유산과 나노복합재의 분자모델을 요약한 그림은 Fig. 1에 제시하였다.

2.2 셀 안정화와 열탄성 물성 예측

각각의 구조에 대한 단위 셀 분자모델링 이후 켈레구배법(conjugate gradient)을 이용하여 단위 셀의 전체 포텐셜 에너지를 최소화하였다. 이후 상온 대기압 조건에서 등온-등압(NPT) 전산모사를 수행하여 최종적인 구조 평형화(equilibrium)를 진행하였다[13,14]. 가수분해 전후에서의 스테레오 콤플렉스-나노튜브 간 상호작용 에너지 변화를 비교하기 위해 평형화가 진행된 단위 셀 구조의 포텐셜 에너지로부터 나노튜브와 폴리유산 간 비결합 상호작용에너지를 계산하였다.

폴리유산과 나노복합재의 열탄성 물성을 예측하기 위한 앙상블 전산모사는 크게 일축인장해석과 등속냉각해석으로 나뉘어진다. 먼저, 가수분해에 따른 폴리유산과 나노복합재의 기계적 물성 변화를 예측하기 위해 일정한 진변형도율(true strain rate)을 부여한 일축인장 전산모사를 수행하여 응력-변형률 선도를 도출하였다. 일축인장 시험에서는 $0.0001/\text{psec}$ 의 진변형도율로 단위 셀을 각 방향(x, y, z)으로 준 정적 인장하였으며, 단위 셀의 진변형률이 20%에 이를 때까지 인장을 진행하였다. 각각의 변형률 단계에서의 응력은 비리얼(virial)이론[15]을 적용하여 도출하였다. 폴리유산의 경우 거시적 등방성을 가정하기 위해 x, y, z 각 방향으로의 응력-변형률 선도를 평균하였다. 반면, 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재는 가로등방성이기 때문에 탄성학적으로 동일한 거동을 나타내야 하는 결과들을 평균하였다. 이에 따라, 나노복합재의 응력-변형률 선도는 길이방향인장과 가로방향인장으로 구분되며, 이에 따라 주 포아송비와 부 포아송비를 도출할 수 있다.

폴리유산과 나노복합재의 열적 안정성과 열팽창 특성을 예측하기 위해 등온-등압(NPT) 상태에서 각각의 단위 셀을 600 K으로 가열한 뒤 50 K씩 순차적으로 온도를 낮추는 냉각시험을 진행하였다. 이때, 냉각률은 0.1 K/psec 이다. 일반적으로 고분자의 유리전이온도나 열팽창계수는 냉각률(가열률)의 영향을 받으며 냉각률이 클수록 유리전이온도는 높게 예측되는 반면 열팽창 계수는 낮게 예측되는 경향이 있다. 본 연구에서는 이러한 냉각률에 따른 변화는 별도로 고려하지 않았다. 냉각해석에서 도출된 온도-단위 셀 부피 관계에서 나타나는 불연속 점으로부터 유리전이 시점을 정의하였으며, 유리전이 온도 전후의 온도-부피 관계 기울기로부터 체적열팽창계수와 선열팽창계수를 도출하였다.

2.3 Double inclusion 모델

폴리유산 나노복합재의 열탄성 물성을 예측하기 위한 구

성방정식 모델로는 이중입자모델(Double inclusion model) [16,17]을 적용하였다. 이중입자모델은 입자와 기지로 구성된 이중입자가 임의의 물성을 가지는 무한영역(infinite medium) 내에 심겨진 형태를 가정한다. 무한영역은 체적분율을 가지지 않는 가상의 상(phase)이며, 유한한 물성을 가지는 것으로 가정한다. 이때, 무한영역의 물성이 각각 기지와 입자의 물성이 되는 경우, 복합재의 물성은 각각 하한값과 상한값을 가지게 된다. 이중입자모델은 무한영역의 물성을 조절함으로써 입자와 입자 그리고 입자와 기지 간 상호작용에 따른 복합재 내부농후분포효과(Non dilute concentration effect)를 효과적으로 묘사할 수 있다[18].

열탄성 문제에서의 구성방정식은 다음과 같으며,

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \mathbf{V}\bar{\epsilon} + \lambda\theta \\ \bar{\epsilon} &= \mathbf{D}\bar{\sigma} + \alpha\theta\end{aligned}\quad (1)$$

여기서 $\bar{\sigma}, \bar{\epsilon}, \lambda, \alpha$ 는 각각 복합재의 평균응력과 평균변형률, 열응력, 그리고 열팽창텐서를 의미하며, \mathbf{C} 와 \mathbf{D} 는 각각 복합재의 유효 강성행렬과 컴플라이언스 행렬을 의미한다. 복합재의 유효 강성 행렬인 \mathbf{C} 는 아래와 같이 주어지며,

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_{inf}[\mathbf{I} + (\mathbf{S} - \mathbf{I})(f_p\Phi_p + f_m\Phi_m)\Phi] : (\mathbf{I} + \mathbf{S}(f_p\Phi_p + f_m\Phi_m))^{-1} \quad (2)$$

여기서 \mathbf{C}_{inf} 는 무한영역의 강성행렬, \mathbf{S} 와 \mathbf{I} 는 각각 Eshelby 텐서[19]와 단위행렬을 의미하며, $\Phi_r (r=m, p)$ 는 복합재 거시적 변형률과 각 상에서의 고유변형률을 연계하는 고유변형률 집중텐서로써 다음과 같이 정의된다.

$$\Phi_r = [(\mathbf{C}_{inf} - \mathbf{C}_r)^{-1}\mathbf{C}_{inf} - \mathbf{S}] \quad (3)$$

또한 Φ 는 Φ_r 의 가중평균이며 복합재의 유효 열응력 텐서는 다음과 같고,

$$\begin{aligned}\lambda &= \mathbf{C}[\mathbf{I} + \mathbf{S}\Phi]^{-1} \\ &\{f_m[\Phi_m(\mathbf{S} - \mathbf{I}) + \mathbf{I}]\mathbf{C}_m^{-1}\lambda_m + f_p[\Phi_p(\mathbf{S} - \mathbf{I}) + \mathbf{I}]\mathbf{C}_p^{-1}\lambda_p\}\end{aligned}\quad (4)$$

열응력텐서와 열팽창텐서 간의 관계인 $\alpha = -\mathbf{D}\lambda$ 로부터 복합재의 유효열팽창계수가 계산된다. 본 연구에서는 기지 내에 심겨진 탄소나노튜브의 길이방향으로 주기경계조건을 부여하였기 때문에 3차원 ellipsoid에 대한 Eshelby 텐서 중에서 infinite cylinder 형상에 대한 성분을 적용하였다. 따라서, Weng[20]에 의해 유도된 Prolate type에 대한 Eshelby 텐서에서 세장비를 10^9 으로 대입하여 미시역학 모델에 적용하였다.

다중입자모델을 적용하는데 있어 복합재 물성 예측 결과의 정확성은 무한영역의 물성을 어떻게 두느냐에 따라 결정된다. 특히, 입자의 체적분율이 클수록 농후분포효과가 두드러지기 때문에 이 경우에는 무한영역의 물성을 결

정하는데 있어 경험적 시행착오가 필요하기도 하다. 본 연구에서 고려한 나노복합재는 체적분율이 10%보다 낮기 때문에 농후분포효과는 거의 없다고 볼 수 있다. 따라서, 무한영역의 물성을 기지인 폴리유산의 물성과 동일하다고 설정하였으며 이에 따라 본 연구에서 고려한 이중입자모델은 하한값을 예측하는 형태가 된다.

3. 결과 및 토의

3.1 상호작용에너지

평형화가 이루어진 나노복합재 단위 셀에서 나노튜브와 폴리머 간 상호작용에너지는 다음의 관계로부터 계산된다.

$$U_{Int} = U_{Total} - U_{PLA} - U_{CNT} \quad (5)$$

여기서 U_{Int} 는 폴리유산과 탄소나노튜브 간 상호작용에너지를, U_{Total} 은 나노복합재 전체 에너지를, U_{PLA} 와 U_{CNT} 는 각각 폴리유산과 나노튜브만의 포텐셜 에너지를 의미한다. 가수분해 전후에 따른 상호작용에너지는 Table 1에 나타내었다.

먼저, 나노튜브와 유산 간 상호작용에너지는 분해 전과 후에 있어 별다른 차이가 나타나지 않는다. 따라서 나노복합재의 계면에서의 결합 강도는 유산의 생분해 과정의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한, 생분해 전후의 나노복합재 포텐셜 에너지를 살펴보면 분해 후의 에너지가 더 낮은 것을 알 수 있다. 이는 유산이 분해된 상태가 에너지적으로 더 안정적이라는 것을 의미하며, 자연 상태에서 스테레오 콤플렉스의 가수분해가 자발적으로 일어날 수 있음을 의미한다.

3.2 응력-변형률 선도 및 탄성계수

가수분해 전후에 따른 유산 및 나노복합재의 응력-변형률 선도는 Fig. 2와 3에 각각 나타났다. 길이방향 인장의 경우 탄소나노튜브에 적용된 주기경계조건으로 인해 복합재의 응력이 급격히 상승하게 되나, 가로방향 인장의 경우 응력 상승에 있어 유산의 거동이 지배적인 형태로 나타난다. 이는, 탄소나노튜브와 유산 간의 계면이 2차결합에 의해서만 상호작용하기 때문이며, 계면에 공유결합 그래프팅이

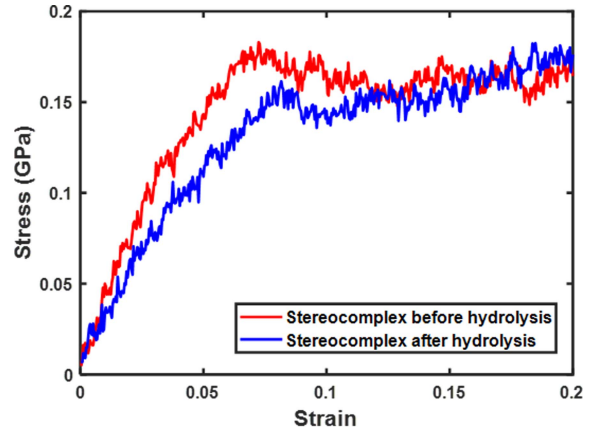


Fig. 2. Stress-Strain curve of stereocomplex

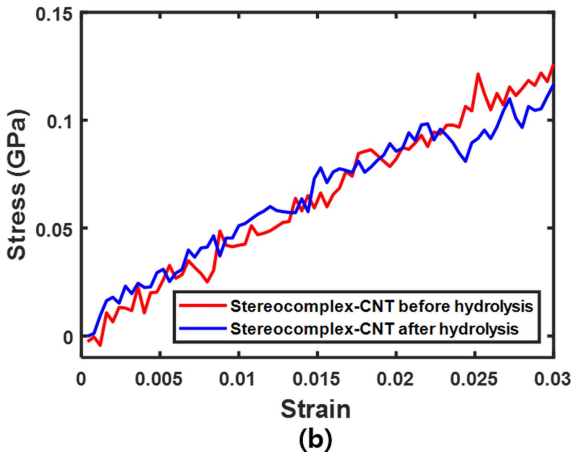
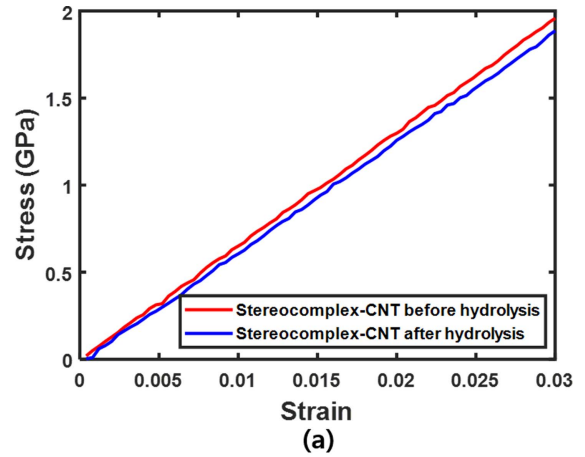


Fig. 3. Stress-Strain curves of nanocomposite; (a) Longitudinal tension (b) Transverse tension

Table 1. Comparison of interaction energy between stereocomplex and carbon nanotube before & after hydrolysis

| | Before Hydrolysis | After Hydrolysis |
|-------------------|-------------------|------------------|
| E_{Total} | 31195.66 | 26770.87 |
| E_{CNT} | 17043.82 | 17041.63 |
| E_{PLA} | 14449.59 | 10037.54 |
| $E_{Interaction}$ | -297.75 | -308.30 |

도입될 경우 가로방향으로의 응력 상승은 좀 더 두드러지게 된다[21]. 분자동역학 전산모사에서는 셀의 완전한 균질성과 등방성을 구현하기 위해서는 매우 큰 원자수가 필요하다. 또한, 원자간 포텐셜을 기반으로 하여 거동을 묘사하기 때문에 응력-변형률 곡선에서 편차가 나타나게 된다.

Table 2. Elastic Modulus of nanocomposite before & after hydrolysis [GPa]

| State | System | Method | E-L | E-T |
|-------------------|-----------------------|--------|-------|------|
| Before Hydrolysis | Stereocomplex/ CNT | MD | 65.33 | 4.17 |
| | | MD_SD | 0.086 | 0.18 |
| | | D-I | 59.91 | 4.01 |
| | Stereocomplex | MD | 3.36 | |
| | | | 0.30 | |
| After Hydrolysis | Stereocomplex/ CNT | MD | 63.52 | 3.44 |
| | | MD_SD | 0.38 | 0.29 |
| | | D-I | 59.48 | 3.00 |
| | Stereocomplex | MD | 2.51 | |
| | | MD_SD | 0.21 | |

이러한 점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 총 3회의 인장시험을 통해 응력-변형률 곡선을 평균하여 탄성계수를 도출하였다. 3%의 변형률 범위에서 응력-변형률 선도의 기울기로부터 탄성계수를 결정하였으며, 이중입자 모델로부터 도출된 복합재의 탄성계수 예측 결과와 함께 Table 2에 각각 요약하였다. 나노복합재의 길이방향 영률은 나노튜브의 거동이 지배적이기 때문에 매우 큰 값을 가진다. 반면, 가로방향 영률은 유산의 거동이 지배적으로 나타남을 알 수 있으며, 나노복합재의 가로방향 영률은 순수한 스테레오 콤플렉스에 비해 더 큰 값을 나타낸다. 또한 분자동역학 결과와 이중입자 모델 예측해를 비교할 경우, 길이방향 영률에 있어서는 분자동역학 해석 결과가 미시역학 예측해보다 크게 나타나는 반면, 가로방향 영률에 있어서는 결과가 거의 유사한 수준을 보이고 있다. 길이방향 영률 값이 차이가 나는 이유는 나노튜브 주위로 형성되는 흡착계면 때문으로 볼 수 있는데, 이중입자 모델에서는 이를 고려하지 않았기 때문에 분자동역학 해석 결과보다 낮은 값이 예측된다. 가로방향 영률에 있어서 매우 흥미로운 점은 미시역학 예측 결과가 분자동역학 결과와 거의 유사하다는 점이다. 본 연구에서 고려한 이중입자 모델에서는 나노튜브와 유산 간 계면이 완전결합을 하고 있다고 가정하였다. 따라서, 유산과 나노튜브 간 계면은 일반적인 올레핀 계열 고분자에 비해 강하다는 것을 알 수 있다. 실제로 Yang 등[8,21]이 폴리프로필렌과 탄소나노튜브로 구성된 나노복합재의 가로방향 탄성계수를 예측한 결과를 살펴보면, 계면의 완전결합을 가정한 미시역학 예측해에 비해 분자동역학 예측 결과가 낮게 예측된 것을 알 수 있다. 그러나 폴리유산이 나노튜브 표면을 둘러싸면서 형성되는 흡착계면의 영향을 고려한다면 폴리유산과 나노튜브 간 계면은 미세불완전계면(slightly weakened interface)이라고 볼 수 있다.

가수분해가 일어난 이후의 탄성계수를 살펴보면 가수분해 전과 전반적으로 유사한 경향성을 보이고 있다. 이는 가수분해가 일어난 이후에도 스테레오 콤플렉스와 나노튜브

간 흡착계면이 잘 유지됨을 의미한다. 또한, 나노튜브와 스테레오 콤플렉스 간 계면이 완전하다고 가정한 이중입자 모델 예측해에 비해서 분자동역학 해석 결과가 보다 높은 가로방향 영률을 나타내고 있으며, 이로부터 폴리유산과 나노튜브 간 계면특성은 가수분해 이후에도 크게 달라지지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 점은 가수분해 전후 상호작용에너지가 별 차이가 없었다는 결과로부터도 설명될 수 있다. 유산의 종류에 따른 흡착계면의 보다 자세한 결정화도 분석은 유산의 자기조립 및 결정화 전산모사[22] 등을 통해 보다 자세하게 분석할 필요가 있으며, 이는 향후 연구로 남겨둔다.

3.3 열적 특성 예측

가수분해 유무에 따른 폴리유산과 나노복합재의 온도-비체적 관계는 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. 모든 경우에 있어 유리전이거동을 의미하는 온도-비체적 관계에서의 기울기변화가 관찰되었으며, 저온 영역과 고온 영역에서의 온도-비체적 관계를 선형근사하여 유리상과 고무상에서의

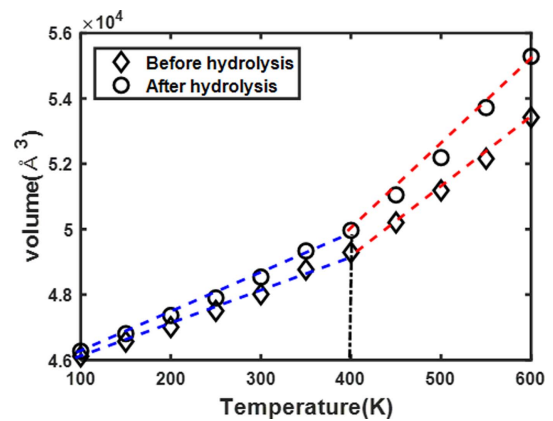
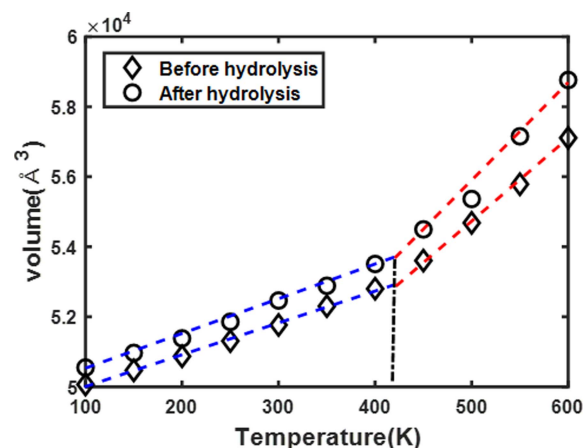
**Fig. 4.** Temperature-volume relation graph of stereocomplex before & after hydrolysis**Fig. 5.** Temperature-volume relation graph of stereocomplex/CNT before & after hydrolysis

Table 3. Glass transition temperature before & after hydrolysis

| | Before Hydrolysis | After Hydrolysis |
|-------------------|-------------------|------------------|
| Stereocomplex | 400 K | 400 K |
| Stereocomplex/CNT | 410 K | 410 K |

Table 4. Thermal expansion coefficient of stereocomplex before & after glass transition

| [ppm] | | | |
|-----------|------|-------------------|------------------|
| State | | Before Hydrolysis | After Hydrolysis |
| Before Tg | LCTE | 66.662 | 78.404 |
| | VCTE | 199.986 | 235.212 |
| After Tg | LCTE | 140.914 | 185.954 |
| | VCTE | 422.744 | 557.862 |

Table 5. Thermal expansion coefficient of nanocomposite before & after glass transition

| [ppm] | | | |
|-----------|--------|-------------------|------------------|
| State | | Before Hydrolysis | After Hydrolysis |
| Before Tg | LCTE_T | 79.95 | 84.4869 |
| | VCTE | 164.817 | 171.322 |
| After Tg | LCTE_T | 211.89 | 293.631 |
| | VCTE | 433.422 | 535.346 |

열팽창 계수를 결정하였다. 또한, 선형적으로 근사된 온도-비체적 관계 그래프의 교점으로부터 유리전이온도를 예측하였다.

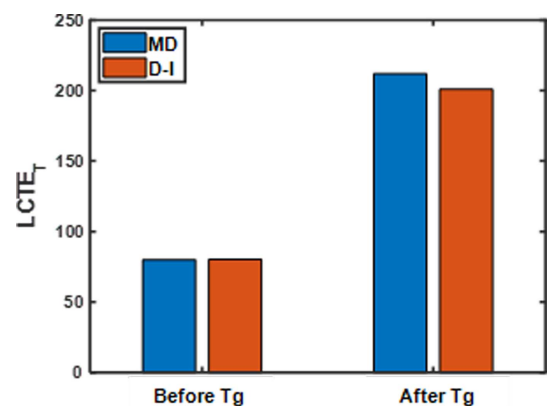
가수분해 유무에 따른 폴리유산과 나노복합재의 유리전이 온도는 Table 3에 각각 나타내었다. 먼저 가수분해 이전의 경우 순수한 스테레오 콤플렉스에 비해 탄소나노튜브를 첨가한 경우 유리전이온도가 10 K 정도 상승한다. 이러한 유리전이온도 상승 효과는 유리전이 이후에도 거의 유사한 수준으로 나타났다. 이로부터 탄소나노튜브가 첨가된 스테레오 콤플렉스의 결정화도와 열적 안정성은 유리전이를 기점으로 하여 큰 변화 없이 동일하게 유지됨을 알 수 있다.

순수한 폴리유산과 나노복합재의 열팽창계수는 Table 4, 5에 각각 나타내었다. 나노복합재의 경우 열팽창이 비등방적으로 나타나기 때문에 선열팽창계수에 있어 길이방향 열팽창과 가로방향 열팽창을 구분하여 제시하였다. 든 경우에 있어 유리전이 이전의 열팽창계수가 유리전이 이후의 열팽창 계수보다 낮으며, 가수분해가 일어날 경우 유산 사슬의 길이가 짧아지기 때문에 열팽창계수가 증가하는 것으로 나타났다. 체적 열팽창계수의 경우 유리전이 온도를 기점으로 다르게 나타났다. 먼저 유리전이온도보다 낮은 경우 나노복합재의 체적 열팽창계수가 스테레오 콤플렉스의 체적 열팽창 계수보다 작게 나타난다. 반면, 유리전이 이후의 경우 나노튜브를 첨가함에 따른 열팽창 계수의 감소 효과가 미미하거나 오히려 나노복합재가 더 큰 열팽창계

수를 가지는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 고려한 나노복합재 단위 셀이 가로등방성을 가지고 있다는 특징과 나노튜브의 공간점유현상으로부터 설명될 수 있다. 먼저 나노복합재의 열팽창은 주기경계조건으로 인해 나노튜브의 길이방향 보다는 가로방향으로 두드러지게 발생하게 된다. 이 때 탄소나노튜브는 나노복합재의 온도상승과 무관하게 일정한 부피를 차지하고 있기 때문에, 폴리유산의 열팽창을 제한하는 요소로 작용한다. 이에 따라 유산의 열팽창은 나노튜브가 존재하는 중심부 쪽이 아닌 바깥쪽으로 더욱 두드러지게 된다. 유리전이온도 이하의 영역에서는 유산의 확산이 두드러지지 않기 때문에 나노튜브의 공간 점유로 인한 바깥 방향으로의 열팽창 역시 두드러지지 않는 반면, 유리전이 온도 이상의 영역에서는 유산의 활발한 확산으로 인해 복합재의 가로방향 선 열팽창은 상대적으로 매우 크게 나타난다.

3.4 미시역학 예측 해와 비교

분자동역학 전산모사와 이중입자 모델로부터 예측된 폴리유산 나노복합재의 선열팽창계수는 Fig. 6에 비교하였다. 나노복합재 단위 셀 자체가 가로등방성을 가지며 나노튜브의 길이방향 열팽창은 거의 일어나지 않기 때문에, 가로방향 선열팽창계수만을 비교하였다. 스테레오 콤플렉스가 유리전이를 겪으며 나타내게 되는 열팽창계수의 변화가 이중입자 모델에서 기지의 열팽창계수 변화로 고려가 되기 때문에, 나노복합재의 가로방향 열팽창 역시 유리전이를 거점으로 하여 큰 변화를 보이게 된다. 유리전이온도 보다 낮은 경우, 분자동역학 예측 결과와 이중입자 모델을 통한 예측 결과가 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. 반면, 유리전이 온도보다 높은 고온 영역에서는 분자동역학 전산모사 결과에 비해 이중입자 모델 예측해가 더 낮은 열팽창계수를 나타낸다. 이중입자 모델에서 나노튜브와 유산간 계면이 완전결합을 한다는 조건을 가정하였던 것을 고려

**Fig. 6.** Comparison of thermal expansion coefficient of nanocomposite determined from molecular dynamics simulation and double inclusion model

한다면, 이는 탄성계수 예측결과 비교에서 언급한 것과 마찬가지로 나노튜브와 유산 간 계면이 불완전하다는 것을 의미한다. 즉, 폴리유산이 나노튜브와의 계면에서 약하게 흡착되어 있기 때문에 열팽창이 일어날 경우 가로방향으로의 고분자 사슬 확산이 보다 용이해지며, 이로 인해 분자 동역학 예측 결과에서 보다 높은 열팽창 특성이 관찰된다. 따라서, 이중입자 모델에서 이러한 열팽창 계수 오류를 수정하기 위해서는 계면에서의 불완전성을 고려할 수 있는 경계조건을 구성방정식 모델에서 추가해야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 스테레오 콤플렉스의 가수분해 유무에 따른 순수한 유산과 나노복합재의 계면특성과 열탄성 거동을 분자동역학 전산모사와 이중입자 모델을 통해 예측하였다. 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재의 경우 스테레오 콤플렉스의 가수분해에 따른 계면 결합 강도의 변화는 관찰되지 않았다. 또한 스테레오 콤플렉스가 기지로 사용된 경우 순수한 유산일 때와 대비하여 가로방향 영률의 향상 정도가 두드러지게 나타났고, 이로부터 스테레오 콤플렉스가 나노튜브 표면에서 치밀한 흡착계면을 형성한다는 것을 알 수 있었다. 또한 이러한 경향성은 가수분해 이후에도 전반적으로 유사하게 나타나며, 가수분해 이후에도 스테레오 콤플렉스와 나노튜브 간 흡착계면은 비교적 잘 유지되는 것으로 보인다. 열적 안정성의 경우 역시 계면 결합 강도와 마찬가지로 가수분해에 따른 유리전이 특성 변화가 거의 나타나지 않았으며, 이를 통해 스테레오 콤플렉스가 나노복합재의 기지로 사용될 경우 순수한 유산에 비해 보다 높은 열적 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

미시역학 모델과 분자동역학 해석결과의 비교를 통해 나노튜브와 폴리유산 간 계면은 약한 불완전 결합을 하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 폴리유산의 경우 올레핀 계열의 수지에 비해 나노튜브와의 계면 특성이 비교적 좋은 것을 알 수 있었으며, 이는 탄소나노튜브와 같은 나노카본의 첨가가 폴리유산의 물성을 폴리프로필렌과 같은 기존의 경량구조재 수준으로 증가시킬 수 있는 좋은 방법이 될 수 있음을 의미한다. 추후 연구에서는 본 연구를 통해 정립된 방법론을 실험적으로 관찰된 여러 인자들을 고려할 수 있는 해석모델로 확장하여, 폴리유산 나노복합재의 실제 실험결과와 비교하는 연구를 수행하고자 한다.

후 기

본 연구는 방위사업청 주관 국방순수기초 연구(15-113-701-010)가 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

본 연구는 교육과학기술부 주관 우주핵심기술개발사업

이 지원하는 연구과제(2018M1A3A3A02065459)로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., and Dubois, P., "Polylactide (PLA)-based Nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, Issue 10-11, 2013, pp. 1504-1542.
2. Hong, C.-H., and Han, D.-S., "The Present Situation and Prediction of Next Generation Biomaterial Poly (lactic acid)", *Polymer Science and Technology*, Vol. 21, No. 1, 2010, pp. 41-44.
3. Sutinee Girdthep, Wenuka Sankong, Asamaporn Pongmalee, Tinnakorn Saelee, Winita Punyodom, Puttinan Meepowpan, Patnarin Worajittiphon, "Enhanced Crystallization, Thermal Properties, and Hydrolysis Resistance of Poly(L-lactic acid) and its Stereocomplex by Incorporation of Graphene Nanoplatelets", *Polymer Testing*, Vol. 61, 2017, pp. 229-239.
4. Yang, J.-S., Yang, C.-L., Wang, M.-S., Chen, B.-D., and Ma, X.-G., "Crystallization of Alkane Melts Induced by Carbon Nanotubes and Graphene Nanosheets: A Molecular Dynamics Simulation Study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Issue 34, 2011, pp. 15476-15482.
5. Li, L., Li, C.Y., and Ni, C., "Polymer Crystallization-Driven, Periodic Patterning on Carbon Nanotubes", *JACS Articles*, Vol. 128, No. 5, 2006, pp. 1692-1699.
6. Yang, S., Yu, S., and Cho, M., "Influence of Thrower-Stone-Wales Defects on the Interfacial Properties of Carbon Nanotube/polypropylene Composites by a Molecular Dynamics Approach", *Carbon*, Vol. 55, 2013, pp. 113-143.
7. Yang, H., Chen, Y., Liu, Y., and Cai, W.S., "Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene on Single Wall Carbon Nanotube", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, Issue 9, 2007.
8. Yang, S., Yu, S., and Cho, M., "Multiscale Modeling of Size-dependent Elastic Properties of Carbon Nanotube/polymer Nanocomposites with Interfacial Imperfections", *Polymer*, Vol. 24, No. 2, 2012, pp. 623-633.
9. Yang, S., Yu, S., Ryu, J., Cho, J.-M., Kyoung, W., Han, D.-S., and Cho, M., "Nonlinear Multiscale Modeling Approach to Characterize Elastoplastic Behavior of CNT/polymer Nanocomposites Considering the Interphase and Interfacial Imperfection", *International Journal of Plasticity*, Vol. 41, 2013, pp. 124-146.
10. Accelrys Inc. San Francisco.
11. Sun, H., Mumby, S.J., Maple, J.R., and Hgler, A.T., "An ab initio CFF90 All-atom Force Field for Polycarbonates", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 116, 1994, pp. 2978-2987.
12. Plimpton, S., "Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics", *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, 1995, pp.1-19.
13. Hoover, W.G., "Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributions", *Physical Review A*, Vol. 31, No 3, 1984, pp. 1695-1697.
14. Hoover, W.G., "Constant-pressure Equations of Motion", *Physical Review A*, Vol. 34, No. 3, 1986, pp. 2499-2500.
15. Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University of Science Books, 2000.

16. Hori, M., and Nemat-Nasser, S., "Double-inclusion Model and Overall Moduli of Multiphase Composites", *Mechanics of Materials*, Vol. 14, Issue 3, 1993, pp. 189-206.
17. Li, J.Y., "Thermoelastic Behavior of Composites with Functionally Graded Interface: A Multi Inclusion Model", *International Journal of Solids Structures*, Vol. 37, Issue 39, 2000, pp. 5579-5597.
18. Yang, S., and Cho, M., "A Scale-bridging Method for Nanoparticulate Polymer Nanocomposites and Their Non-dilute Concentration Effect", *Applied Physics Letters*, Vol. 94, 2009, 223104.
19. Eshelby, J.D., "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems", *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 1957, Vol. A241, pp. 376-396.
20. Tandon, G.P., and Weng, G.J., "Average Stress in the Matrix and Effective Moduli of Randomly Oriented Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 27, 1986, pp. 111-132.
21. Jin, J., and Yang, S., "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.
22. Yang, S., Yu, S., and Cho, M., "Influence of Thrown-Stone-Wales Defects on the Interface Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polypropylene Composites by Molecular Dynamics Approach", *Carbon*, Vol. 55, 2013, pp. 133-143.