Composites Research

Vol. 39, No. 5, 472-482 (2026)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2026.39.5.472
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

온도와 변형률 속도에 따른 폴리에틸렌 및 나노입자 강화 복합재료의 기계적 거동: 분자동역학 연구

장준명* · 전성호* · 배수원*†

Effects of Temperature and Strain Rate on the Mechanical Behavior of Polyethylene and Nanoparticle-Reinforced Polyethylene Composites: A Molecular Dynamics Study

Junmyeong Jang*, Seongho Jeon*, Suwon Bae*†

ABSTRACT: Molecular dynamics simulations were conducted to investigate the glass transition and tensile behavior of pure polyethylene (PE) and the influence of a reinforcing nanoparticle. The glass transition temperature was determined from the change in the slope of the volume–temperature relationship during cooling. Uniaxial tensile simulations were subsequently performed over a range of temperatures and strain rates. Increasing temperature reduced the Young's modulus and tensile stress, whereas increasing strain rate generally enhanced the mechanical response. The nanoparticle did not consistently improve the initial modulus under all conditions but produced higher stresses and more pronounced strain hardening at large strains. Energy-component analysis indicated that nanoparticle incorporation altered the balance between nonbonded interactions and chain conformational rearrangement during deformation. Because molecular dynamics simulations employ cooling and strain rates substantially higher than those used experimentally, quantitative comparisons require caution. The proposed framework can support the interpretation and design of more realistic polymer nanocomposites.

초 록: 본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 순수 폴리에틸렌의 유리전이 거동과 온도 및 변형률 속도에 따른 기계적 특성을 분석하고, 보강 나노입자가 인장 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 냉각 시뮬레이션과 온도–부피 관계를 이용하여 순수 폴리에틸렌의 유리전이온도를 산정하였다. 일축 인장 시뮬레이션 결과, 온도가 증가할수록 영률과 인장응력이 감소한 반면, 변형률 속도가 증가할수록 응력 수준은 대체로 증가하였다. 보강 나노입자는 초기 영률을 모든 조건에서 일관되게 향상시키지는 않았으나, 큰 변형률 영역에서 순수 폴리에틸렌보다 높은 응력과 뚜렷한 변형경화를 유도하였다. 에너지 성분 분석에서는 나노입자의 도입으로 비결합 상호작용과 사슬 형태 변화 사이의 에너지 분배가 달라지는 것을 확인하였다. 본 결과는 시뮬레이션과 실험의 시간 규모 차이를 고려하여 해석해야 하며, 제안된 방법론은 고분자 나노복합재료의 해석과 설계에 활용될 수 있다.

Key Words: 고분자 복합재료(Polymer composites), 분자동역학(Molecular dynamics), 유리전이온도(Glass transition temperature), 변형률 속도(Strain rate)

Received 23 August 2026, accepted 4 September 2026

*School of Mechanical Engineering, Pusan National University
†Corresponding author (E-mail: suwon.bae@pusan.ac.kr)

1. 서 론

폴리에틸렌(polyethylene, PE)은 우수한 화학적 안정성, 낮은 밀도, 높은 가공성 및 비교적 우수한 기계적 특성으로 인해 포장재, 배관, 전기 절연재 및 구조용 부품 등 다양한 산업 분야에서 널리 사용되는 대표적인 열가소성 고분자이다[1]. 그러나 폴리에틸렌의 기계적 거동은 온도와 변형률 속도에 크게 의존하며, 특히 유리전이온도(glass transition temperature)부근에서는 분자사슬의 운동성이 변화하면서 강성, 항복 거동 및 소성변형 특성이 현저하게 달라질 수 있다. 따라서 다양한 온도와 하중 속도에서 폴리에틸렌의 변형 거동을 규명하는 것은 실제 사용 환경에서의 성능과 신뢰성을 예측하는 데 중요하다.

고분자의 기계적 특성을 향상시키기 위한 방법으로 금속, 세라믹 및 탄소계 나노입자를 고분자 기지에 첨가한 나노복합재료가 활발하게 연구되고 있다[2,3]. 고분자 기지 내부에 분산된 나노입자는 고분자사슬의 배치와 운동을 제한하고, 입자와 고분자 사이의 계면 상호작용을 통해 하중 전달 및 변형 메커니즘에 영향을 줄 수 있다. 이에 따라 나노입자의 첨가는 탄성계수와 강도를 증가시킬 수 있지만, 입자-고분자 계면의 결합 상태, 입자의 크기와 함량, 온도 및 변형률 속도에 따라 강화 효과가 달라질 수 있다. 특히 나노입자 첨가에 따른 거시적 기계적 특성의 변화와 원자·분자 수준의 에너지 변화를 연계하여 분석하는 것은 복합재료의 강화 메커니즘을 이해하는 데 필요하다.

분자동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션은 원자 또는 유나이티드 아톰 수준에서 고분자사슬의 운동과 구조 변화를 추적할 수 있으므로, 실험적으로 직접 관찰하기 어려운 분자 수준의 변형 메커니즘을 분석하는 데 유용하다[4]. 분자동역학 시뮬레이션을 이용하면 온도, 변형률 속도 및 나노입자의 존재와 같은 변수를 개별적으로 제어하면서 응력-변형률 관계와 내부에너지 변화를 동시에 계산할 수 있다. 다만 분자동역학 시뮬레이션에서 사용되는 변형률 속도는 계산시간의 제약으로 인해 일반적인 실험 조건보다 매우 높다. 따라서 시뮬레이션 결과는 실험값의 직접적인 재현보다는 동일한 모델과 계산 조건에서 온도, 변형률 속도 및 나노입자 첨가 효과의 상대적인 경향을 규명하는 관점에서 해석할 필요가 있다.

고분자의 기계적 거동을 온도에 따라 해석하기 위해서는 기준이 되는 유리전이온도를 먼저 규명해야 한다. 유리전이온도 이하에서는 분자사슬의 분절운동이 제한되어 상대적으로 높은 강성과 취성에 가까운 거동이 나타나는 반면, 유리전이온도 이상에서는 사슬 운동성이 증가하여 강성과 강도가 감소하고 점탄성 및 연성 거동이 증가할 수 있다[5]. 따라서 유리전이온도와 비교하여 인장시험 온도를 선정하고 그 결과를 분석하면 온도에 따른 응력-변형률 거동의 변화를 분자사슬 운동성과 연계하여 설명할 수 있다.

본 연구에서는 주기적 경계조건이 모든 방향으로 적용된 순수 폴리에틸렌 모델과 폴리에틸렌 기지 내부에 하나의 나노입자가 포함된 복합재료 모델을 구성하고, 분자동역학 시뮬레이션을 통해 열적 및 기계적 거동을 조사하였다. 먼저 냉각 과정에서 계산된 부피-온도 관계의 저온 및 고온 구간을 각각 선형 회귀하고, 두 직선의 교점으로부터 순수 폴리에틸렌의 유리전이온도를 평가하였다. 이후 100, 250 및 400 K에서 10^8, 10^9 및 10^{10} 1/s의 변형률 속도를 적용하여 단축 인장 시뮬레이션을 수행하였다. 각 조건에 대해 10개의 독립적인 반복 시뮬레이션을 수행함으로써 분자구조의 통계적 변동을 고려하였다.

본 연구의 주요 목적은 다음과 같다. 첫째, 순수 폴리에틸렌의 유리전이온도를 계산하고 인장시험 온도와의 관계를 규명한다. 둘째, 온도와 변형률 속도가 순수 폴리에틸렌의 응력-변형률 거동 및 초기 탄성계수에 미치는 영향을 분석한다. 셋째, 동일한 온도와 변형률 속도 조건에서 순수 폴리에틸렌과 보강 나노입자 복합재료의 기계적 응답을 비교하여 나노입자의 영향을 평가한다. 마지막으로 변형에 따른 비결합, 결합, 결합각 및 이면각 에너지의 변화를 분석하여 관찰된 기계적 거동을 분자 수준의 에너지 변화와 연계하여 해석한다.

2. 방법론

2.1 분자동역학 모델 및 원자 간 포텐셜

본 연구에서는 순수 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 보강 나노입자가 포함된 PE 복합재료의 열적·기계적 거동을 분석하기 위해 LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)를 이용하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다[6]. 모든 계산에는 real 단위계를 사용하였으며, 3차원 시뮬레이션 셀의 모든 방향에 주기적 경계조건(periodic boundary conditions, PBC)을 적용하여 벌크 재료의 거동을 모사하였다. VMD(Visual Molecular Dyanmics)를 이용하여 분자구조를 가시화하였다[7].

순수 PE 모델(Fig. 1A)은 중합도 1,000의 선형 PE 사슬 10개로 구성하였으며, 전체 PE 상호작용 사이트 수는 10,000개이다. PE 분자는 유나이티드 아톰(united-atom) 모델을 이용하여 표현하였으며, 이에 따라 각 CH_2 그룹과 말단 CH_3 그룹을 하나의 상호작용 사이트로 취급하였다[8]. 초기 PE 사슬을 시뮬레이션 셀 내부에 배치한 후 에너지 최소화를 수행하여 사슬 사이의 비정상적인 중첩과 초기 구조에 의한 잔류응력을 완화하였다.

PE 복합재료 모델(Fig. 1B)은 10,000개의 PE 상호작용 사이트로 구성된 고분자 기지 내부에 하나의 보강 나노입자를 삽입하여 구성하였다. 보강 나노입자는 233개의 구성 원자로 이루어져 있으며, 복합재료 모델의 전체 상호작용 사이트 수는 10,233개이다. 나노입자는 시뮬레이션 셀 내부

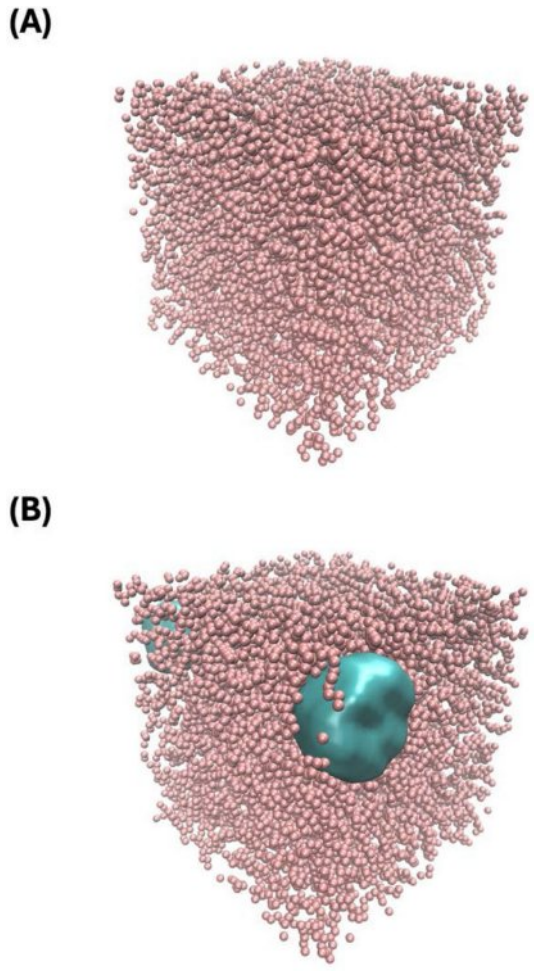


Fig. 1. Molecular snapshots of the equilibrated systems at 250 K: (A) pure PE and (B) nanoparticle-reinforced PE. The PE chains and reinforcing nanoparticle are shown in pink and green, respectively

배치하였으며, PE 사슬과 나노입자 사이의 초기 중첩을 제거하기 위해 에너지 최소화를 수행하였다. 순수 PE 모델과 복합재료 모델 모두 모든 방향에 동일한 주기적 경계조건을 적용하였다.

에너지 최소화가 완료된 순수 PE 및 복합재료 모델은 먼저 500 K에서 등온·등압 앙상블(NPT ensemble)을 적용하여 충분히 평형화하였다. 이 과정에서 시뮬레이션 셀의 부피와 고분자 사슬 구조가 설정된 온도 및 압력 조건에 적응하도록 하였다. 이후 평형화된 모델의 온도를 각각 100, 250 및 400 K로 낮추었다. 각 목표 온도에 도달한 후에는 해당 온도에서 추가적인 평형화 과정을 수행하여 온도, 압력 및 시스템 구조를 안정화하였다. 최종적으로 각 목표 온도에서 평형화가 완료된 구조를 일축 인장 시뮬레이션의 초기 구조로 사용하였다.

PE 분자 내부의 결합 상호작용(bonded interaction)은 결합 길이(bond), 결합각(bond angle) 및 이면각 에너지(dihedral)로 구분하였다. 결합 길이와 결합각에는 각각 조화 포텐셜을 적용하였으며, 평형 결합 길이와 평형 결합각은 각각 1.53 Å와 109.5°로 설정하였다. 결합 및 결합각 힘상수는 각각 350 kcal/mol/Å^{2}와 60 kcal/mol/rad^{2}를 사용하였다. PE 주사슬의 회전 거동은 multi-harmonic 형태의 이면각 포텐셜로 표현하였으며, 입력계수는 각각 1.73, −4.49, 0.776, 6.99 및 0.0 kcal/mol로 설정하였다.

PE 상호작용 사이트 사이의 비결합 상호작용(non-bonded interaction)에는 Lennard–Jones 12-6 포텐셜을 적용하였다. PE–PE 상호작용에 대한 에너지 매개변수(ε)과 길이 매개변수(σ)는 각각 0.112 kcal/mol와 4.01 Å로 설정하였으며, 차단거리는 10.5 Å를 사용하였다. 해당 포텐셜 매개변수는 PE의 구조적·열역학적 특성을 표현하기 위한 유나이티드 아톰(united-atom) 모델 기반 힘장에 해당한다[8].

복합재료에서 보강 나노입자를 구성하는 원자 사이의 상호작용은 Morse 포텐셜로 표현하였다. Morse 포텐셜의 결합에너지 매개변수(D_0), 폭 매개변수(α), 평형 원자 간 거리(r_0)는 각각 10.956 kcal/mol, 1.583 1/Å, 3.0242 Å로 설정하였으며, 차단거리는 10.0 Å를 적용하였다. PE와 보강 나노입자 사이의 계면 상호작용에는 Lennard–Jones 포텐셜을 적용하였고, 에너지 매개변수(ε)과 길이 매개변수 (σ) 각각 0.0678 kcal/mol, 3.42 Å 및 차단거리 8.6 Å를 사용하였다. 구축된 모델을 바탕으로 순수 PE와 보강 나노입자가 포함된 PE 복합재료의 열적 특성과 일축 인장 거동을 비교하였다.

2.2 유리전이온도 산정

순수 PE의 유리전이온도를 산정하기 위해 서로 독립적인 10개의 초기 구조에 대해 냉각 시뮬레이션을 수행하였다. 각 모델은 먼저 500 K에서 NPT 앙상블을 적용하여 평형화하였다. 이후 시간 간격 0.5 fs를 적용하여 총 500,000 스텝 동안 온도를 500 K에서 100 K까지 선형적으로 감소시켰다. 이에 해당하는 총 냉각 시간은 250 ps이며, 설정된 냉각 속도는 1.6 K/ps이다. 냉각 과정에서도 NPT 앙상블과 모든 방향의 주기적 경계조건을 유지하여 온도 변화에 따른 시스템 부피의 변화를 허용하였다.

냉각 과정에서 온도와 시뮬레이션 셀의 부피를 기록하였다. 분자동역학 시뮬레이션에서 발생하는 순간적인 온도 및 부피 변동의 영향을 줄이기 위해 냉각 데이터를 5 K 간격으로 구분하고, 각 온도 구간에서 온도와 부피의 평균값을 계산하였다. 이렇게 얻은 온도–부피 곡선을 이용하여 냉각 과정에서 나타나는 PE의 열팽창 거동 변화를 분석하였다.

유리전이온도는 온도–부피 곡선의 저온 영역과 고온 영역에 각각 직선을 적합한 후, 두 회귀직선의 교점에 해당하는 온도로 결정하였다[8,9]. 저온 영역은 PE가 상대적으로 낮은 열팽창률을 나타내는 유리상 영역으로 간주하였으며, 100–250 K 범위의 데이터를 선형회귀에 사용하였다. 고온 영역은 분자사슬의 운동성이 증가하여 상대적으로 높은 열

팽창률을 나타내는 고무상 영역으로 간주하였으며, 350–500 K 범위의 데이터를 선형회귀에 사용하였다. 전이 영역에 해당하는 250–350 K의 데이터는 두 영역의 대표적인 열팽창 기울기에 영향을 줄 수 있으므로 선형회귀에서 제외하였다.

유리전이온도는 열역학적으로 고정된 단일 물성값이라기보다 관찰 시간과 냉각 속도에 의존하는 동역학적 전이온도이다[10,11]. 일반적으로 냉각 속도가 증가하면 고분자 사슬이 충분히 구조적으로 이완할 수 있는 시간이 감소하므로 더 높은 온도에서 유리상 구조가 형성되고, 이에 따라 측정되는 유리전이온도가 증가할 수 있다. 분자동역학 시뮬레이션에서는 계산 가능한 시간 규모의 제약으로 인해 실험보다 매우 높은 냉각 속도를 사용하게 된다. 따라서 본 연구에서 산정한 유리전이온도는 사용된 냉각 속도에 대응하는 값으로 해석해야 하며, 실험에서 측정된 값과 직접 비교할 때 이러한 냉각 속도의 차이를 고려해야 한다.

각각의 독립적인 냉각 시뮬레이션에 대해 저온 및 고온 영역의 회귀직선과 그 교점을 개별적으로 산정하였다. 이후 10개 모델에서 얻은 유리전이온도의 산술평균을 순수 PE의 대표 유리전이온도로 사용하였다. 반복 시뮬레이션에 따른 결과의 변동성은 표본분산과 표본표준편차를 이용하여 평가하였으며, 최종 유리전이온도는 평균과 표준편차를 함께 제시하였다. 이러한 반복 계산은 단일 초기 구조에 의존하여 발생할 수 있는 통계적 불확실성을 줄이고 계산 결과의 재현성을 평가하기 위해 수행하였다.

2.3 일축 인장 시뮬레이션

평형화가 완료된 순수 PE와 PE 복합재료 모델을 이용하여 온도 및 변형률 속도에 따른 기계적 거동을 조사하였다. 순수 PE의 경우 100, 250 및 400 K에서 각각 10^8, 10^9 및 10^{10} 1/s의 변형률 속도를 적용하였다. 따라서 순수 PE에 대해서는 총 9개의 온도–변형률 속도 조건을 고려하였다. PE 복합재료의 경우 250 K에서 세 가지 변형률 속도를 모두 적용하였으며, 100 K와 400 K에서는 10^9 1/s의 변형률 속도를 적용하였다. 각 온도 및 변형률 속도 조건에 대해 서로 독립적인 10개의 반복 시뮬레이션을 수행하였다.

일축 인장 시뮬레이션에 앞서 각 모델을 목표 온도에서 NPT 앙상블을 이용하여 추가로 평형화하였다. 평형화가 완료된 시뮬레이션 셀의 한 방향 초기 길이를 기준 길이로 설정하고, 해당 방향으로 일정한 공학 변형률 속도를 부여하여 인장하였다. 인장 과정에서는 원자의 좌표가 시뮬레이션 셀의 변형에 따라 연속적으로 재조정되도록 하였다. 나머지 수직의 두 방향에는 0 atm의 목표 압력을 적용하여 인장 방향에 수직한 시뮬레이션 셀의 크기가 자유롭게 변화하도록 하였다. 이를 통해 일축 인장 과정에서 발생하는 PE의 횡방향 수축을 허용하였다. 모든 방향에는 주기적 경계조건을 유지하였으며, 시간 간격은 1 fs로 설정하였다.

인장 과정에서 시스템 온도는 각 목표 온도인 100, 250 또는 400 K로 유지하였다. 3차원 방향의 압력 텐서 성분과 시뮬레이션 셀 길이, 온도 및 에너지 성분을 100 스텝마다 기록하였다. LAMMPS에서 계산된 압력 텐서의 부호를 변환하여 인장응력이 양의 값을 갖도록 하였으며, real 단위계에서 출력된 압력을 MPa 단위로 환산하였다. 공학 변형률은 인장 전 셀 길이 대비 셀 길이 증가량의 비로 산정하였다. 본 연구의 응력–변형률 곡선은 공학 변형률 1.0까지의 구간을 제시하였다.

각 조건에서 얻은 10개의 응력–변형률 데이터를 공통 변형률 구간에 보간한 후 산술평균하여 대표 응력–변형률 곡선을 산정하였다. 반복 시뮬레이션 사이의 편차는 표본표준편차로 평가하였다. 결과에서는 10개 반복 계산의 평균값을 실선으로 나타내고, 평균값을 중심으로 한 표준편차 범위를 음영으로 표시하였다. 분자동역학 시뮬레이션에서 발생하는 단시간 응력 요동을 완화하고 전체적인 변형 거동을 명확하게 나타내기 위해 평균 곡선에는 0.03의 변형률 폭을 갖는 이동평균을 적용하였다.

영률은 이동평균을 적용하지 않은 각 반복 시뮬레이션의 초기 응력–변형률 데이터로부터 산정하였다. 공학 변형률 0–0.05 구간에 선형회귀를 적용하고, 회귀직선의 기울기를 영률로 정의하였다. 이후 10개의 반복 시뮬레이션에서 얻은 영률의 평균과 표본표준편차를 계산하였다. 다만 고온 조건에서는 초기 응력 변동과 점탄성 거동으로 인해 선형성이 상대적으로 낮을 수 있으므로, 이 조건에서 산정된 값은 초기 접선 탄성계수에 가까운 값으로 해석하였다.

변형에 따른 분자 수준의 에너지 변화를 분석하기 위해 비결합 에너지, 결합 길이 에너지, 결합각 에너지 및 이면각 에너지를 함께 기록하였다. 각 반복 시뮬레이션에서 변형 전 초기 에너지 값을 해당 에너지 성분에서 차감하여 에너지 변화량을 계산하였다. 이후 동일 조건의 10개 반복 계산 결과를 평균하여 변형에 따른 각 에너지 성분의 상대적 변화를 비교하였다. 이를 통해 온도와 보강 나노입자가 PE의 하중 전달 및 분자사슬 변형 메커니즘에 미치는 영향을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순수 PE의 유리전이온도

순수 PE의 유리전이온도를 평가하기 위해 10개의 독립적인 초기 구조에 대해 500 K에서 100 K까지 냉각 시뮬레이션을 수행하고, 온도 변화에 따른 시스템 부피를 분석하였다. Fig. 2는 대표적인 반복 시뮬레이션에서 얻은 온도–부피 곡선과 저온 및 고온 영역의 선형회귀 결과를 보여준다. 온도가 감소함에 따라 시스템의 부피는 전반적으로 감소하였으나, 전체 온도 범위에서 일정한 비율로 감소하지는 않았다. 고온 영역에서는 온도 감소에 따른 부피 변화가

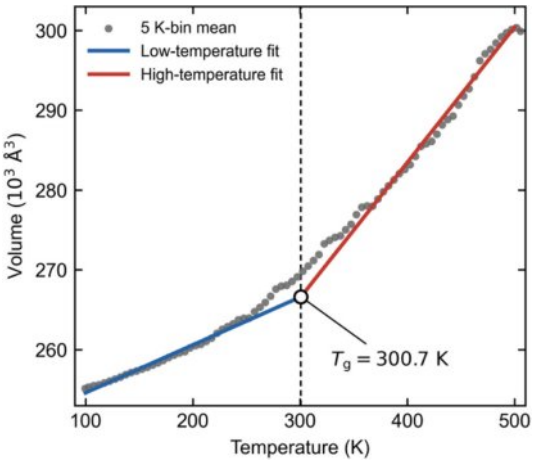


Fig. 2. Volume–temperature relationship of pure polyethylene and determination of the glass transition temperature from the intersection of linear fits to the low- and high-temperature regions

상대적으로 크게 나타난 반면, 저온 영역에서는 부피 변화의 기울기가 감소하였다.

이러한 기울기 변화는 유리전이 전후에 나타나는 PE 분자사슬의 운동성 차이와 관련된다. 고온의 고무상 영역에서는 분자사슬의 분절 운동이 비교적 활발하므로 온도 변화에 따른 구조적 재배열과 부피 변화가 크게 나타난다. 반면, 온도가 낮아짐에 따라 분자사슬의 운동성이 제한되고 구조적 이완이 느려지면서 시스템이 유리상으로 전이한다. 이에 따라 저온 영역에서는 열팽창 거동의 기울기가 고온 영역보다 작게 나타났다.

100–250 K의 저온 영역과 350–500 K의 고온 영역에 각각 직선을 적합하고, 두 회귀직선의 교점으로부터 각 반복 시뮬레이션의 유리전이온도를 산정하였다. 10개의 반복 계산에서 얻은 유리전이온도는 283.77–315.21 K 범위에 분포하였으며, 평균 유리전이온도는 298.76 K로 나타났다. 표본분산은 108.10 K^2, 표본표준편차는 10.40 K였다. 따라서 본 연구에서 계산된 순수 PE의 유리전이온도는 298.76±10.40 K로 평가하였다. 반복 계산 사이에 일부 편차가 나타났으나, 표준편차가 평균값의 약 3.5% 수준이라는 점에서 서로 다른 초기 구조에서도 비교적 일관된 유리전이 거동이 관찰되었다.

Fig. 2에 제시한 대표 시뮬레이션에서는 유리전이온도가 300.72 K로 산정되었으며, 이는 10개 반복 계산의 평균값과 약 2 K 이내의 차이를 보였다. 따라서 해당 곡선은 전체 반복 계산에서 관찰된 전형적인 온도–부피 거동을 적절히 나타내는 것으로 판단하였다. 저온 및 고온 회귀직선의 교점 부근에서 부피가 불연속적으로 변하기보다는 기울기가 점진적으로 변화하였는데, 이는 유리전이가 명확한 1차 상전이가 아니라 일정한 온도 범위에 걸쳐 진행되는 동역학적 전이임을 보여준다.

본 연구에서 얻은 유리전이온도는 특정 냉각 속도에 대응하는 값이다. 유리전이온도는 고정된 열역학적 상수가 아니라 냉각 속도와 관찰 시간에 따라 달라지는 물성이며, 일반적으로 냉각 속도가 높을수록 분자사슬이 평형 구조로 이완할 수 있는 시간이 감소하여 더 높은 유리전이온도가 관찰될 수 있다. 분자동역학 시뮬레이션의 냉각 속도는 실험 조건보다 현저히 높으므로, 계산값과 실험값 사이의 차이를 해석할 때 냉각 속도뿐만 아니라 분자 모델, 힘장 및 사슬 길이의 영향도 함께 고려해야 한다. 따라서 본 결과는 PE의 절대적인 유리전이온도를 제시하기보다는, 본 연구에서 적용한 분자 모델과 냉각 조건에서 나타나는 유리전이 거동을 정량적으로 평가한 결과로 해석하는 것이 타당하다.

3.2 순수 PE의 기계적 거동

Fig. 3-5는 100, 250 및 400 K에서 변형률 속도에 따른 순수 PE의 평균 응력-변형률 곡선을 보여준다. 모든 곡선은 10개의 독립적인 반복 시뮬레이션으로부터 얻은 결과를 평균한 것이며, 음영 영역은 반복 계산 사이의 표준편차를 나타낸다. 순수 PE의 인장 거동은 온도와 변형률 속도에 모두 의존하였으며, 특히 온도가 증가함에 따라 강성과 인장 응력이 크게 감소하였다.

100 K에서는 모든 변형률 속도 조건에서 초기 응력이 가파르게 증가한 후 공학 변형률 약 0.1–0.2 부근에서 최대값을 나타냈다. 이후 응력이 감소하여 비교적 일정한 수준을 유지하였으며, 큰 변형률 영역에서는 응력이 다시 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 초기 응력 증가 이후 나타나는 최대점과 응력 감소는 유리상 PE의 항복 및 분자사슬 재배열과 관련된 것으로 해석할 수 있다. 항복 이후에는 사슬 분절의 회전, 사슬 미끄러짐 및 인장 방향으로의 배향이 진행

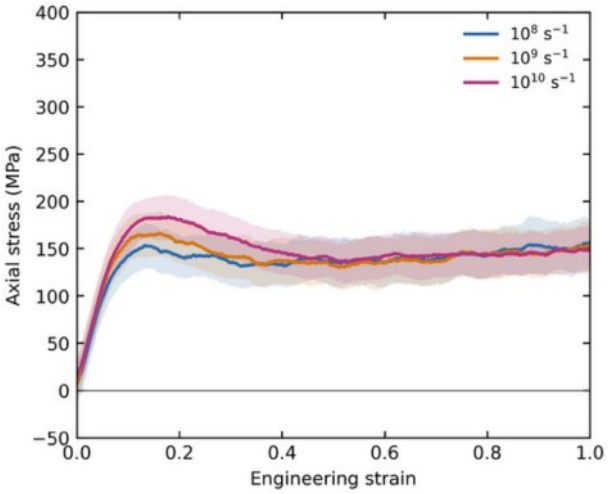


Fig. 3. Stress–strain curves of pure polyethylene at 100 K under different strain rates

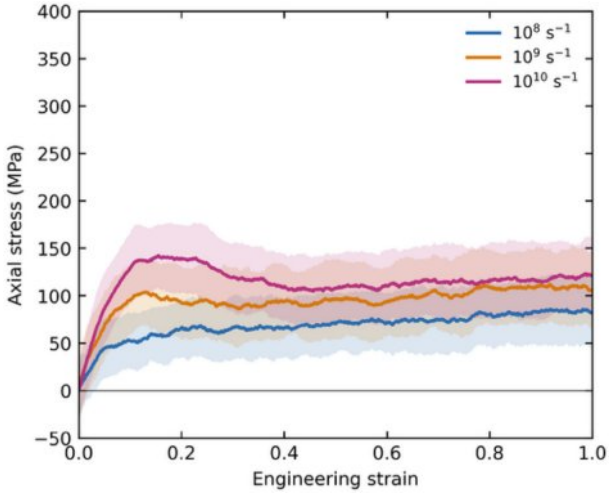


Fig. 4. Stress–strain curves of pure polyethylene at 250 K under different strain rates

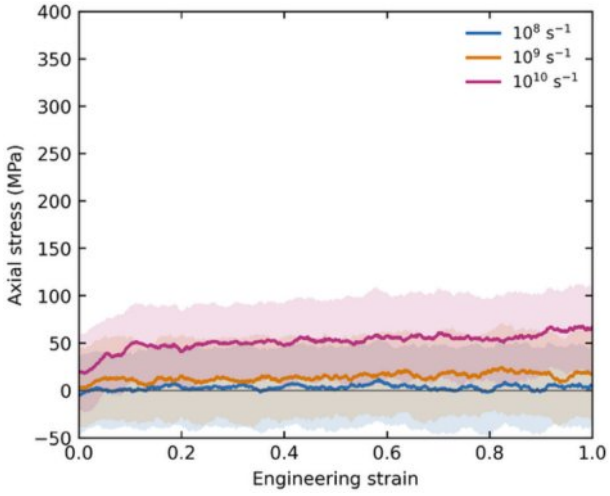


Fig. 5. Stress–strain curves of pure polyethylene at 400 K under different strain rates

되면서 응력이 완화되었으며, 큰 변형률에서는 사슬 배향의 증가로 인해 변형경화 거동이 나타난 것으로 판단된다.

100 K에서 변형률 속도가 증가할수록 초기 항복 부근의 최대응력은 대체로 증가하였다. 특히 10^{10} 1/s에서 가장 높은 최대응력이 나타났으며, 10^8 1/s에서 가장 낮은 값을 보였다. 높은 변형률 속도에서는 분자사슬이 외부 변형에 대응하여 구조적으로 이완하거나 미끄러질 수 있는 시간이 감소하므로 더 큰 응력이 발생한다. 다만 항복 이후 큰 변형률 영역에서는 세 곡선의 차이가 감소하였으며, 공학 변형률 1.0 부근에서는 유사한 응력 수준으로 수렴하였다. 이는 큰 변형률에서 사슬 배향과 구조 재편이 응답을 지배하면서 초기 변형률 속도 효과가 상대적으로 감소했음을 시사한다.

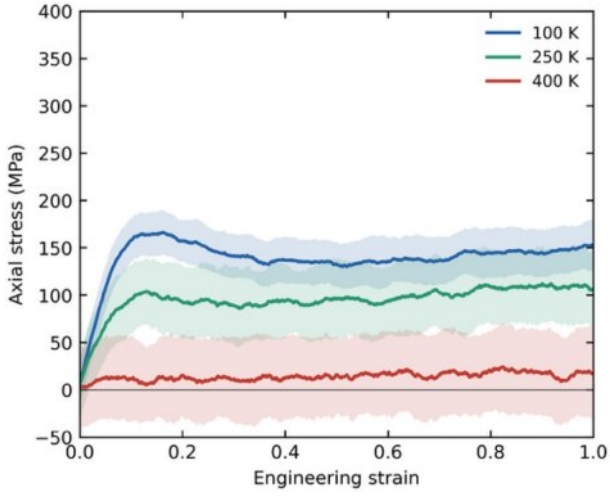


Fig. 6. Stress–strain curves of pure polyethylene at different temperatures under a strain rate of 10^9 1/s

250 K에서도 응력은 초기 변형 구간에서 증가한 후 최대값을 나타내고, 이후 감소하거나 완만하게 변화하였다. 그러나 100 K와 비교하면 초기 기울기와 전체 응력 수준이 낮아졌다. 250 K는 본 연구에서 산정된 유리전이온도인 약 299 K보다 낮지만 100 K보다 유리전이 영역에 가까우므로, 분자사슬의 분절 운동과 구조적 이완이 상대적으로 활발하게 발생할 수 있다. 이에 따라 외부 변형에 대한 저항이 감소하고 보다 연성적인 응력–변형률 거동이 나타난 것으로 판단된다.

250 K에서는 변형률 속도에 따른 차이가 뚜렷하게 관찰되었다. 10^{10} 1/s에서 가장 높은 초기 기울기와 최대응력이 나타났으며, 10^9 1/s과 10^8 1/s의 순서로 응력 수준이 감소하였다. 이러한 결과는 변형률 속도가 낮아질수록 인장 과정에서 사슬의 회전, 미끄러짐 및 구조적 이완에 사용할 수 있는 시간이 증가하기 때문이다. 반대로 변형률 속도가 높으면 사슬 구조가 변형을 충분히 완화하지 못하므로 재료가 상대적으로 더 높은 강성과 강도를 나타내는 것으로 보인다.

400 K에서는 초기 기울기와 인장응력이 100 및 250 K보다 현저히 낮아졌다. 400 K는 산정된 유리전이온도보다 높은 온도이므로 PE 사슬의 분절 운동이 활발하고, 외부 변형에 대한 구조적 이완이 빠르게 발생한다. 10^8 1/s에서는 응력이 대부분 0 MPa 부근에 머물렀으며, 10^9 1/s에서도 비교적 낮은 응력이 나타났다. 반면 10^{10} 1/s에서는 약 0.1의 변형률까지 응력이 증가한 후 50 MPa 이상의 응력 수준을 유지하였다. 이는 유리전이온도 이상의 조건에서도 변형 시간이 분자사슬의 이완 시간보다 충분히 짧으면 속도 의존적인 하중 지지 능력이 나타날 수 있음을 보여준다.

Fig. 6에서 변형률 속도를 10^9 1/s로 고정하여 온도 효과를 비교한 결과, 100 K에서 가장 높은 응력과 초기 기울기가 나타났으며, 250 K와 400 K의 순서로 감소하였다. 100 K에

Table 1. Young's modulus of pure polyethylene at different temperatures and strain rates

Temperature (K)	Strain Rate (1/s)	Young's Modulus (MPa)
100	10^8	1969±72
	10^9	2126±80
	10^{10}	2085±161
250	10^8	809±117
	10^9	1251±121
	10^{10}	1796±188
400	10^8	48±66
	10^9	161±175
	10^{10}	500±317

서는 뚜렷한 항복점과 항복 이후 응력 감소가 관찰된 반면, 400 K에서는 명확한 항복점 없이 낮은 응력이 유지되었다. 따라서 온도 상승은 분자사슬의 운동성과 응력 이완을 증가시켜 PE의 강성 및 유동응력을 감소시키는 것으로 나타났다. 특히 250 K와 400 K 사이의 변화는 유리전이온도를 기준으로 재료 상태가 유리상에서 고무상으로 변화한 결과와 밀접하게 관련된다.

초기 변형률 0–0.05 구간의 선형회귀로 산정한 영률도 응력–변형률 곡선과 유사한 온도 및 변형률 속도 의존성을 나타냈다. 각 조건의 영률은 Table 1과 같다.

100 K에서의 영률은 모든 변형률 속도에서 약 2.0–2.1 GPa로 나타났으며, 반복 계산의 표준편차를 고려하면 변형률 속도에 따른 차이는 크지 않았다. 반면 250 K에서는 변형률 속도가 증가함에 따라 영률이 809 MPa에서 1,796 MPa로 증가하여 뚜렷한 속도 의존성을 보였다. 400 K에서도 평균 영률은 변형률 속도와 함께 증가하였으나, 응력 변동에 의해 표준편차가 크게 나타났다. 특히 400 K의 저속 조건에서는 초기 구간의 선형성이 낮고 표준편차가 평균값과 비슷하거나 더 크므로, 이 값은 엄밀한 탄성계수보다 설정된 초기 변형 구간에서의 겉보기 접선강성으로 해석하는 것이 적절하다.

종합하면, 순수 PE는 온도가 낮을수록 높은 강성과 인장응력을 나타냈으며, 변형률 속도가 증가할수록 분자사슬의 이완이 제한되어 응력 수준이 증가하였다. 변형률 속도 효과는 100 K의 깊은 유리상보다 분자사슬 운동성이 증가하는 250 및 400 K에서 더욱 뚜렷하게 나타났다. 이는 PE의 기계적 거동이 온도 자체뿐만 아니라 외부 변형 시간과 분자사슬 이완 시간 사이의 상대적인 관계에 의해 결정됨을 보여준다.

3.3 PE 복합재료의 기계적 거동

Fig. 7은 250 K에서 변형률 속도에 따른 PE 복합재료의 평균 응력–변형률 곡선을 보여준다. 모든 곡선은 10개의 독

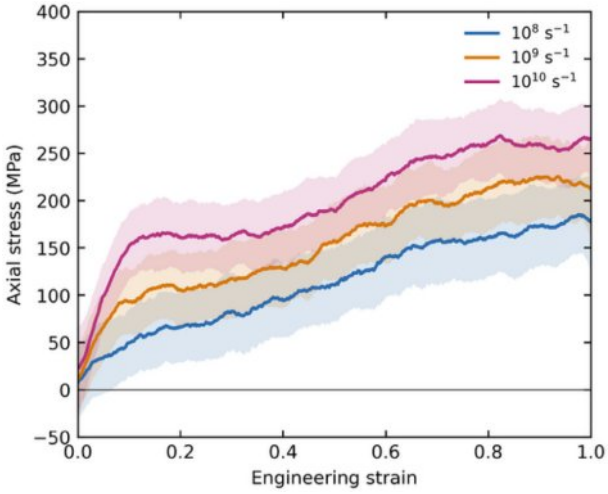


Fig. 7. Stress–strain curves of nanoparticle-reinforced polyethylene at 250 K under different strain rates

립적인 반복 시뮬레이션 결과를 평균한 것이며, 음영 영역은 반복 계산 사이의 표준편차를 나타낸다. 복합재료에서도 변형률 속도가 증가할수록 전반적인 응력 수준이 증가하였다. 그러나 순수 PE와 비교하면 항복 이후 응력이 일정하게 유지되기보다 변형률 증가와 함께 다시 크게 상승하는 거동이 두드러졌다.

250 K 및 10^{10} 1/s조건에서는 초기 변형 구간에서 응력이 빠르게 증가하여 공학 변형률 약 0.1–0.2 부근에서 약 160 MPa의 응력을 나타냈다. 이후 응력은 일시적으로 완만하게 변화하였으나, 변형률이 약 0.3 이상으로 증가하면서 다시 지속적으로 상승하였다. 공학 변형률 1.0에서는 평균응력이 약 261 MPa에 도달하였다. 10^9 1/s과 10^8 1/s에서도 유사한 형태의 변형경화가 나타났으며, 변형률 1.0에서의 평균응력은 각각 약 206 MPa와 171 MPa로 산정되었다.

변형률 속도가 높아질수록 분자사슬이 외부 변형에 대응하여 재배열되거나 계면 부근에서 미끄러질 수 있는 시간이 감소한다. 따라서 고분자 기지와 나노입자 주변에 더 큰 응력이 형성되고, 결과적으로 높은 변형률 속도에서 더 큰 인장응력이 나타난 것으로 판단된다. 또한 큰 변형률에서 관찰된 응력 증가는 인장 방향으로의 PE 사슬 배향뿐만 아니라 보강 나노입자 주변에서의 사슬 운동 제한과 하중 전달의 영향을 함께 반영하는 것으로 해석할 수 있다. 다만 이러한 계면 메커니즘을 직접 확인하기 위해서는 나노입자 주변의 국부 응력, 사슬 배향 또는 접촉 상태에 대한 추가 분석이 필요하다.

Fig. 8은 10^9 1/s에서 온도에 따른 PE 복합재료의 응력–변형률 곡선을 보여준다. 100 K에서 가장 높은 응력이 나타났으며, 250 K와 400 K의 순서로 응력 수준이 감소하였다. 100 K에서는 초기 응력이 빠르게 증가하여 변형률 약 0.1–0.2에서 약 200 MPa에 도달하였다. 이후 짧은 응력 완화 구간을

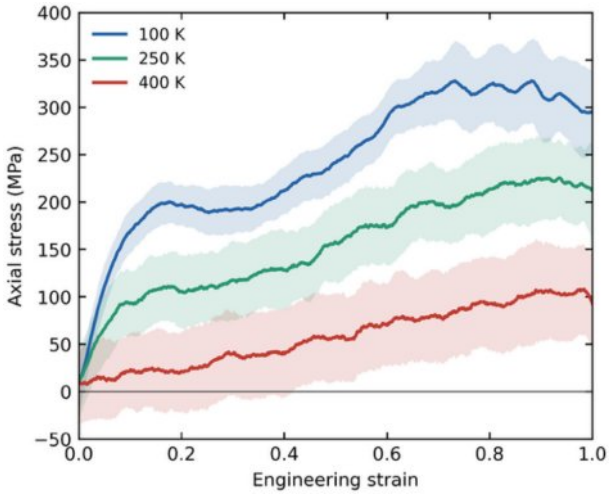


Fig. 8. Stress–strain curves of nanoparticle-reinforced polyethylene at different temperatures under a strain rate of 10^9 1/s

Table 2. Young's modulus of nanoparticle-reinforced polyethylene at different temperatures and strain rates

Temperature (K)	Strain Rate (1/s)	Young's Modulus (MPa)
100	10^9	2334±62
250	10^8	665±155
	10^9	1387±105
	10^{10}	1728±241
400	10^9	267±109

거친 다음 응력이 다시 크게 증가하였으며, 변형률 1.0에서 약 296 MPa의 평균응력을 나타냈다.

250 K에서는 100 K보다 초기 기울기와 전체 응력 수준이 낮았지만, 변형률 증가에 따라 뚜렷한 변형경화가 발생하였다. 변형률 1.0에서의 평균응력은 약 206 MPa였다. 400 K에서는 초기 강성과 응력 수준이 크게 감소하였으나, 변형이 진행됨에 따라 응력이 점진적으로 증가하여 변형률 1.0에서 약 76 MPa에 도달하였다. 이는 유리전이온도 이상의 온도에서 PE 기지의 분자 운동성이 증가하더라도, 보강 나노입자가 포함된 시스템에서는 큰 변형에 따라 일정 수준의 하중 지지 능력이 유지될 수 있음을 보여준다.

PE 복합재료의 초기 영률은 Table 2와 같이 산정되었다. 250 K에서 평균 영률은 변형률 속도가 10^8 1/s에서 10^{10} 1/s로 증가함에 따라 665 MPa에서 1,728 MPa로 증가하였다. 따라서 복합재료의 초기 강성도 응력-변형률 곡선과 마찬가지로 뚜렷한 변형률 속도 의존성을 나타냈다. 10^9 1/s 조건에서 영률은 100 K의 2,334 MPa에서 250 K의 1,387 MPa 및 400 K의 267 MPa로 감소하였다. 이는 온도가 증가할수록 PE 사슬의 분절 운동과 구조적 이완이 활발해져 초기 변형에 대한 저항이 감소하기 때문이다.

동일한 온도와 변형률 속도에서 순수 PE와 비교한 결과, 보강 나노입자가 초기 영률을 모든 조건에서 일관되게 증가시키지는 않았다. 250 K에서 복합재료의 영률은 10^8 1/s에서 순수 PE보다 낮았고, 10^9 1/s에서는 다소 높았으며, 10^{10} 1/s에서는 유사한 수준으로 나타났다. 또한 일부 조건에서는 표준편차 범위가 서로 중첩되었다. 따라서 현재 결과만으로 보강 나노입자가 PE의 초기 탄성계수를 모든 조건에서 향상시킨다고 일반화하기는 어렵다.

반면 큰 변형률 영역에서는 보강 나노입자의 효과가 명확하게 나타났다. 변형률 1.0에서 복합재료의 평균응력은 250 K의 10^8, 10^9 및 10^{10} 1/s조건에서 각각 약 171, 206 및 261 MPa였으며, 동일한 조건에서 순수 PE의 평균응력은 각각 약 76, 112 및 119 MPa였다. 또한 10^9 1/s에서 복합재료의 평균응력은 100 K와 400 K에서 각각 약 296 및 76 MPa로, 순수 PE의 약 144 및 8 MPa보다 높게 나타났다. 특히 400 K에서는 순수 PE의 평균응력이 낮고 편차가 크기 때문에 증가율보다는 절대 응력의 차이로 비교하는 것이 적절하다.

이러한 결과는 보강 나노입자의 주요 효과가 초기 탄성 영역보다 항복 이후 및 큰 변형률 영역에서 더 뚜렷하게 나타남을 보여준다. 나노입자는 PE 사슬의 자유로운 이동과 미끄러짐을 부분적으로 제한하고, 인장 과정에서 사슬 배향과 계면을 통한 하중 전달에 기여한 것으로 판단된다. 그 결과 복합재료는 순수 PE보다 강한 변형경화와 높은 대변형 응력을 나타냈다. 그러나 계면 상호작용의 기여와 PE 분자 내부 변형의 기여를 구분하기 위해서는 변형 과정에서의 에너지 성분 변화를 함께 분석할 필요가 있으며, 이에 대해서는 다음 절에서 논의하였다.

3.4 변형에 따른 에너지 성분 변화

순수 PE와 PE 복합재료의 변형 메커니즘을 분석하기 위

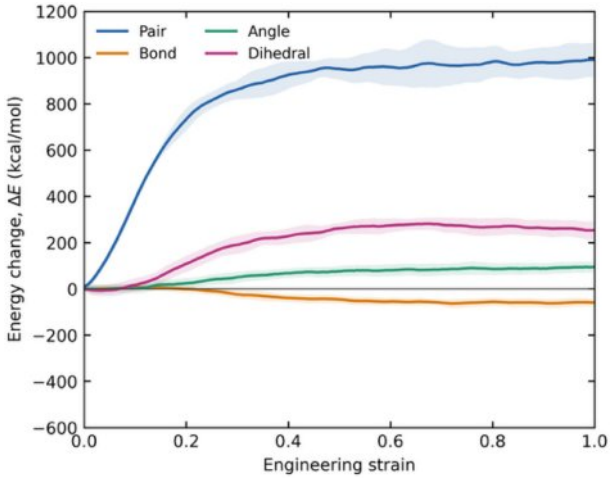


Fig. 9. Changes in the energy components of pure polyethylene during uniaxial tension at 100 K and a strain rate of 10^9 1/s

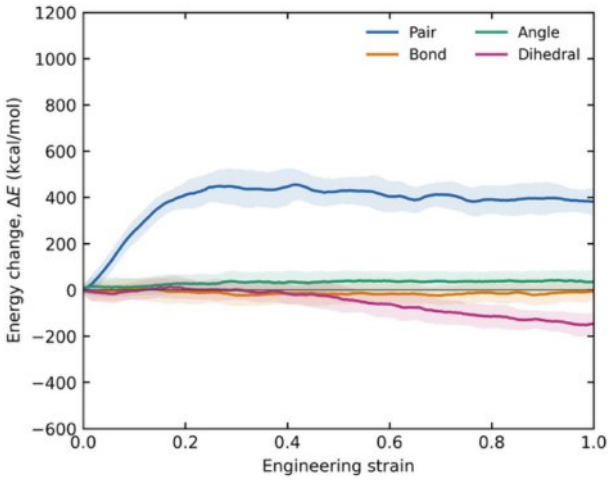


Fig. 10. Changes in the energy components of pure polyethylene during uniaxial tension at 250 K and a strain rate of 10^9 1/s

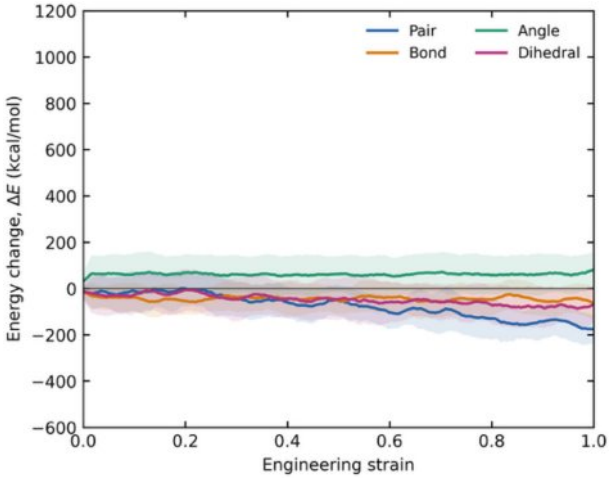


Fig. 11. Changes in the energy components of pure polyethylene during uniaxial tension at 400 K and a strain rate of 10^9 1/s

해 10^9 1/s에서 비결합(pair), 결합 길이(bond), 결합각(angle) 및 이면각(dihedral) 에너지의 변화를 비교하였다. 각 값은 변형 전 에너지를 기준으로 계산하였으며, Fig. 9-12의 실선과 음영 영역은 각각 10개 반복 계산의 평균과 표준편차를 나타낸다.

100 K의 순수 PE에서는 비결합 에너지가 변형과 함께 크게 증가하였으며, 이면각과 결합각 에너지도 증가하였다(Fig. 9). 변형률 1.0에서 비결합 및 이면각 에너지 변화는 각각 약 989 및 254 kcal/mol이었다. 낮은 온도에서는 분자사슬의 열적 운동과 구조적 이완이 제한되지만, 외부 변형은 유리상 비정질 고분자의 국부적인 사슬 운동과 이면각 전이를 활성화하는 것으로 보고되었다[12]. 따라서 인장에 따

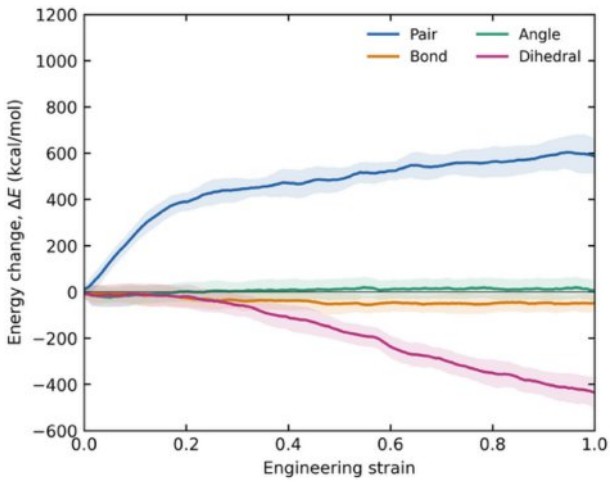


Fig. 12. Changes in the energy components of nanoparticle-reinforced polyethylene during uniaxial tension at 250 K and a strain rate of 10^9 1/s

른 사슬 간 배열 변화와 주사슬 형태의 재배열이 비결합 및 이면각 에너지의 증가로 나타난 것으로 판단된다.

250 K에서는 비결합 에너지 증가량이 약 385 kcal/mol로 감소하였으며, 이면각 에너지는 약 141 kcal/mol 감소하였다(Fig. 10). 400 K에서는 비결합 및 이면각 에너지가 각각 약 182 및 62 kcal/mol 감소하였다(Fig. 11). 온도가 증가하면 사슬의 회전과 미끄러짐이 활성화되므로, 인장 과정에서 각 에너지 성분 사이의 재분배와 구조적 이완이 더욱 쉽게 발생할 수 있다. 이러한 에너지 변화는 온도 상승에 따라 순수 PE의 인장응력과 영률이 감소한 결과와 일관된 경향을 보였다. 다만 개별 에너지 성분의 감소가 전체 에너지의 감소를 의미하는 것은 아니며, 온도 조절 과정에서 발생하는 열 교환과 다른 에너지 성분의 변화도 함께 고려해야 한다.

250 K의 PE 복합재료에서는 비결합 에너지가 변형률 1.0에서 약 582 kcal/mol 증가한 반면, 이면각 에너지는 약 443 kcal/mol 감소하였다 (Fig. 12). 복합재료의 비결합 에너지는 PE–PE, PE–나노입자 및 나노입자 내부 상호작용을 모두 포함하므로, 그 증가분을 계면 에너지 변화만으로 해석할 수는 없다. 그러나 동일 조건의 순수 PE보다 비결합 에너지 증가량이 크다는 결과는 나노입자의 도입이 인장 과정에서 발생하는 비결합 상호작용의 변화를 확대했음을 보여준다. 동시에 큰 이면각 에너지 감소는 PE 사슬의 회전과 형태 변화가 활발하게 발생했음을 시사한다.

종합하면, 낮은 온도에서는 제한된 분자 운동으로 인해 인장에 따른 에너지 변화가 주로 비결합 및 이면각 성분에 축적되었다. 온도가 증가함에 따라 사슬의 회전, 미끄러짐 및 구조적 이완이 활성화되면서 에너지 성분의 변화 양상이 달라졌다. 보강 나노입자가 포함된 PE에서는 순수 PE보다 큰 비결합 에너지 증가와 이면각 에너지 감소가 동시에 나타났다. 이러한 에너지 재분배는 복합재료에서 관찰된

높은 대변형 응력 및 변형경화와 관련된 분자 수준의 특징으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 순수 PE의 유리전이 거동과 온도 및 변형률 속도에 따른 기계적 특성을 분석하고, 보강 나노입자의 도입이 PE의 인장 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 서로 독립적인 10개의 모델을 이용해 계산 결과의 평균과 변동성을 평가하였으며, 응력-변형률 관계와 에너지 성분 변화를 함께 분석하여 거시적 기계적 응답과 분자 수준의 변형 메커니즘을 연결하고자 하였다.

순수 PE의 온도-부피 관계에서 저온 및 고온 영역의 열팽창 거동을 선형회귀하여 유리전이온도를 산정하였다.평균 유리전이온도는 298.76 K로 나타났다. 유리전이온도는 고정된 열역학적 상수가 아니라 냉각 속도와 관찰 시간에 의존하는 동역학적 물성이므로, 본 연구의 결과는 적용된 냉각 조건과 분자 모델에 대응하는 값으로 해석해야 한다.

순수 PE의 인장 시뮬레이션에서는 온도가 증가할수록 영률과 인장응력이 감소하고, 변형률 속도가 증가할수록 응력 수준이 높아지는 경향이 확인되었다. 100 K에서는 유리상 PE의 높은 강성과 뚜렷한 항복 거동이 나타난 반면, 유리전이온도보다 높은 400 K에서는 분자사슬의 운동성과 구조적 이완이 증가하여 낮은 강성과 응력을 나타냈다. 변형률 속도의 영향은 분자사슬의 이완이 활발한 250 및 400 K에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다.

보강 나노입자가 포함된 PE는 초기 영률을 모든 조건에서 일관되게 증가시키지는 않았다. 그러나 항복 이후와 큰 변형률 영역에서는 순수 PE보다 높은 응력과 강한 변형경화를 나타냈다. 특히 변형률 1.0에서 복합재료의 응력은 비교 가능한 모든 온도 및 변형률 속도 조건에서 순수 PE보다 높았다. 에너지 분석에서도 복합재료는 순수 PE보다 큰 비결합 에너지 증가와 이면각 에너지 감소를 나타냈으며, 이는 나노입자의 도입이 사슬 간 상호작용과 주사슬 형태 변화 사이의 에너지 분배를 변화시켰음을 시사한다.

본 연구의 보강 나노입자는 특정 원소나 실제 입자 재료의 성능을 재현하기 위한 모델이라기보다, PE 기지 내부에 존재하는 보강 나노입자가 사슬 운동, 하중 전달 및 대변형 거동에 미치는 일반적인 역할을 조사하기 위해 도입되었다. 따라서 본 결과를 특정 나노입자-PE 복합재료의 정량적 물성으로 직접 적용하기보다는, 나노입자 첨가에 따른 기계적 거동 변화와 관련 분자 메커니즘을 이해하기 위한 결과로 해석하는 것이 적절하다.

또한 본 연구에서 사용한 10^{8}–10^{10} 1/s의 변형률 속도는 일반적인 실험 인장시험의 변형률 속도보다 매우 높다. 분자동역학 시뮬레이션에서는 계산 가능한 시간 규모의 제약으로 인해 이러한 높은 변형률 속도가 불가피하지만, 빠른 변형에서는 분자사슬이 충분히 이완할 시간이 감소하여 실험보다 높은 강성 및 응력이 나타날 수 있다. 따라서 계산 결과를 실험값과 직접 비교하거나 실제 재료의 성능으로 확장할 때에는 변형률 속도와 시간 규모의 차이를 반드시 고려해야 한다.

그럼에도 본 연구에서 적용한 반복 시뮬레이션, 온도-변형률 속도별 응력 분석 및 에너지 성분 분석을 결합한 방법론은 고분자 복합재료의 거시적 기계적 응답과 분자 수준의 변형 메커니즘을 함께 평가할 수 있다는 장점이 있다. 향후 나노입자의 재료, 크기, 형상, 함량 및 계면 상호작용을 구체적으로 반영하고 실험 결과와 연계한다면, 보다 정교한 PE 복합재료의 거동을 해석하고 목표 성능에 적합한 나노복합재료를 설계하는 데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2023학년도 부산대학교 부산대학교 신임교수 연구정착금 지원으로 이루어졌음.

REFERENCES

1. Peacock, A.J., Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York, USA, 2000.
2. Zare, Y., and Shabani, I., "Polymer/Metal Nanocomposites for Biomedical Applications," *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 60, 2016, pp. 195-203.
3. Tjong, S.C., "Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 53, Nos. 3-4, 2006, pp. 73-197.
4. Xie, F., Lu, Z., Yang, Z., Hu, W., and Yuan, Z., "Mechanical Behaviors and Molecular Deformation Mechanisms of Polymers under High Speed Shock Compression: A Molecular Dynamics Simulation Study," *Polymer*, Vol. 98, 2016, pp. 294-304.
5. Chen, K., Saltzman, E.J., and Schweizer, K.S., "Molecular Theories of Segmental Dynamics and Mechanical Response in Deeply Supercooled Polymer Melts and Glasses," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol. 1, 2010, pp. 277-300.
6. Thompson, A.P., Aktulga, H.M., Berger, R., Bolintineanu, D.S., Brown, W.M., Crozier, P.S., in 't Veld, P.J., Kohlmeyer, A., Moore, S.G., Nguyen, T.D., Shan, R., Stevens, M.J., Tranchida, J., Trott, C., and Plimpton, S.J., "LAMMPS—A Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales," *Computer Physics Communications*, Vol. 271, 2022, 108171.
7. Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K., "VMD—Visual Molecular Dynamics," *Journal of Molecular Graphics*, Vol. 14, No. 1, 1996, pp. 33-38.
8. Hossain, D., Tschopp, M.A., Ward, D.K., Bouvard, J.L., Wang, P.C., and Horstemeyer, M.F., "Molecular Dynamics Simulations

of Deformation Mechanisms of Amorphous Polyethylene," *Polymer*, Vol. 51, No. 25, 2010, pp. 6071-6083.
9. Yang, Q., Chen, X., He, Z., Lan, F., and Liu, H., "The Glass Transition Temperature Measurements of Polyethylene: Determined by Using Molecular Dynamic Method," *RSC Advances*, Vol. 6, No. 15, 2016, pp. 12053-12060.
10. Stillinger, F.H., and Debenedetti, P.G., "Glass Transition Thermodynamics and Kinetics," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol. 4, 2013, pp. 263-285.
11. Buchholz, J., Paul, W., Varnik, F., and Binder, K., "Cooling Rate Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Melts: Molecular Dynamics Study," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, No. 15, 2002, pp. 7364-7372.
12. Capaldi, F.M., Boyce, M.C., and Rutledge, G.C., "Enhanced Mobility Accompanies the Active Deformation of a Glassy Amorphous Polymer," *Physical Review Letters*, Vol. 89, No. 17, 2002, 175505.