

일반강연 1-8

## 분자동력학을 이용한 유리상고분자의 기체투과 거동 모사

하성룡, 남상용, 이영무

한양대학교 공과대학 응용화학공학부

## 1. 서론

고분자를 통한 기체의 투과거동은 sorption, diffusion 과 desorption의 과정을 거쳐 이루어진다. 이런 기체투과거동을 이해하기 위해 분자모사(Molecular simulation)방법을 이용하면 필요한 여러 정보를 얻을 수 있다. 분자모사 방법에는 양자화학에 근거를 두는 방법, 통계역학에 근거를 두는 방법, 고전역학에 근거를 두는 방법등이 있다. 이 방법 중 통계역학에 근거를 둔 방법에는 분자동력학법(Molecular dynamics)과 Monte Carlo방법이 있다.

본 연구에서는 위의 두 가지 통계역학적인 방법을 이용하여 기체투과거동을 모사하였다.

## 2. 이론

고분자를 투과하는 기체의 투과도 계수는 다음의 확산계수와 용해도의 곱으로 표현할 수 있다. 각각 확산계수는 고분자의 자유부피와 사슬의 유연성 및 기체의 크기에 의존하며 용해도는 고분자의 화학적 조성에 의존한다.

우선 고분자내에서 이루어지는 기체분자의 확산계수는 분자동력학의 결과인 trajectories로부터 다음의 Einstein equation에 의해 구할 수 있다.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle$$

여기서  $R(t)$ 는 시간  $t$ 에서 기체분자의 무게중심의 위치이며,  $\langle \rangle$ 의 의미는 ensemble의 평균을 의미한다. 또한 기체분자의 고분자에 대한 용해도를 Monte Carlo방법을 사용하여 구할 수 있는데 방법은 다음과 같다. 정압하(grand canonical ensemble)에서 분자모사를 위해 세워둔 cell내에 도입될 수 있는 기체의 양은 기체의 위치를 무작위적으로 발생시켜 안정된 위치를 갖는 수를 찾는 방법으로 얻어낸다. 다음으로 용해도는 cell loading/ $p$ 의 비를 압력이 0으로 외삽시키는 다음의 식으로 구한다.

$$S = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\text{cell-loading}}{p} \right)$$

### 3. 분자모사

분자모사시에 사용된 힘상수들은 Molecular Simulation Inc.의 Cerius<sup>2</sup>내에 내장되어 있는 Open Force Field method중의 COMPASS force field을 사용하였다. 모든 컴퓨터 모사작업은 Silicon Graphics의 Octane/SE workstation(225 MHz, R10000SC)으로 수행했다. Amorphous builder를 이용하여 고분자의 periodic boundary cell(그림1)을 구성하였다. Amorphous cell은 steepest descent 방법으로 에너지 최소화를 시켰으며, NVT(10ns)(그림2) + NPT(100ns)(그림3) dynamics과정을 거친 cell을 이용하여 분자모사를 수행하였다. 위의 과정을 거친 기체가 도입된 cell은 NVT dynamics 수행(110ns)후 평형에 도달하기전의 10ns의 trajectory는 버린 후 나머지를 사용하여 mean square displacement를 구하였다. 이를 이용하여 확산 계수를 구하였다. 또한 sorption module을 이용하여 Monte Carlo Simulation을 수행하여 기체의 용해도를 구하였다.

#### 참고문헌

1. J. R. Fried, D. K. Goyal, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **36**, 519 (1998)
2. A. A. Gusev, F. Muller-Plathe, W. F van Gunsteren, and U. W. Suter, *Adv. Polym. Sci.* **116**, 207 (1994)

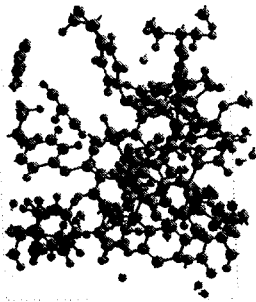


그림 1. Initial cell

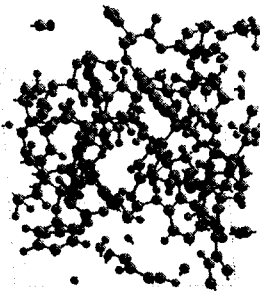


그림 2. EM+NVT 결과 cell

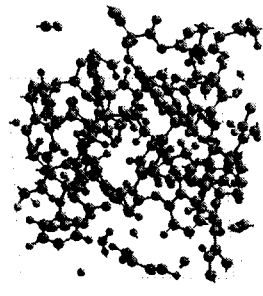


그림 3. NPT 결과 cell