

Poly(vinyl alcohol) 결정에 대한 PCFF force field를 이용한 분자 시뮬레이션

정해란, 조원호*, 설 창

인하대학교 섬유공학과, *서울대학교 재료공학부

Molecular simulation of poly(vinyl alcohol) crystal with PCFF force field

Zheng Hai-Lan, Won Ho Jo*, Chang Seoul

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

* *School of materials science and engineering, Seoul National University,
Seoul, Korea*

1. 서론

폴리비닐알코올은 그 우수한 기계적, 물리적 특성으로 많은 분야에서 좋은 재료로 응용되고 있다. 특히 XRD분석으로부터 발견된 현저한 결정현상으로부터 폴리비닐알코올 결정에 대한 연구도 많은 연구인원들의 관심사로 되고 있다. 현재까지 주로 사용된 PVA결정모델에는 주로 Bunn model¹⁾과 Sakurada model²⁾이 있다 (Figure 1).

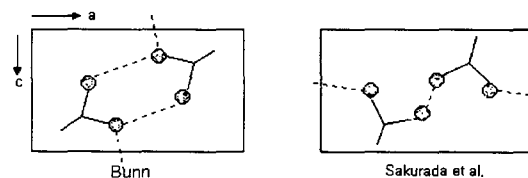


Figure 1. Crystal structure models of atactic PVA proposed by (a) Bunn and (b) Sakurada et al. Broken lines show hydrogen bonds.

PVA분자는b-axis에 따라 planar zigzag구조로 2.52Å의 반복단위로 되어 있다. 분자 tacticity에 따른 고분자의 물성을 살펴보기 위하여 syndio tacticity가 각각 50%, 65%인 고분자결정을 만들어 molecular mechanics와 molecular dynamics simulation을 행하여 그 영향을 살펴보았다. Syndio tacticity가 50%(atactic)일 때 얻어진 lattice parameter를 Bunn model과 비교하여 보았을 때 매우 미소한 차이를 보였고 온도 변화에 따른 lattice parameter의 크기도 각각의 tacticity에 따라 살펴보았다. 50%와 60%인 PVA의 결정 탄성률도 실험치와 비슷한 값을 가지며 그래프도 비슷한 경향을 보였다.

아래에 simulation의 과정에 대하여 살펴보기로 하자.

2. computational method

본 실험에서 사용한 프로그램은 Cerius2 version 4.2이고 Silicone Graphics workstation O₂에서 행하였다.

2-1. molecular modeling

분자 modeling 시 적용한 Bond length와 bond angle은 Y. TAKAHASHI가 제안한 값들을 적용하였다³⁾. 이 값들은 Scheringer이 제안한 Rigid-body least-squared method로부터 얻었으며 이 방법에서는 각각의 원자그룹들을 강체로 취급하였다.⁴⁾

Bunn이 제안한 PVA crystal의 unit cell parameter을 살펴보면 각각 a=7.81 Å, b=2.52 Å, c=5.51 Å, 그리고 $\beta=91.7^\circ$, monoclinic이며 섬유축이 b축상에서 zigzag 구조로 2.52 Å의 반복단위로 뻗어 있으며 space group은 $P2_1/m-C_{2h}^2$. Nitta et al.은 X-ray diffraction data로부터 이 구조의 정확성을 증명하였다. 본 실험에서도 modeling 시 초기 모델을 Bunn모델로 설정하였다.

2-2. molecular mechanics

12개 PVA 반복단위를 갖는 고분자사슬을 4x2개 b축에 수직되게 배열한 시스템에 대하여 molecular mechanics를 실행하였다. 적용된 force filed는 PCFF(Polymer consistant force field)이다. PCFF force filed는 CFF91 force field를 기초로 하여 더 한층 발전시켜 polymer와 organic 분자에 더욱 잘 맞도록 만든 force filed이다. PCFF는 많은 functional group이 있는 경우 잘 맞으며 PVA결정에서 제일 결정적인 요소인 hydrogen bonding을 재현하는 데에도 적합하다. molecular mechanics와 molecular dynamics 모두 PCFF forcefiled를 적용하였다. 전체 potential energy는 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$E_t = E_b + E_\theta + E_\phi + E_{inversion} + E_{cross} + E_{coulombic} + E_{vaW}$$

여기에서 E_b 는 bond stretching energy, E_θ 는 valence angle bending energy, E_ϕ 는 dihedral angle rotating energy, E_{vaW} 는 van der Waals interaction energy이다. 4x2 Array super lattice에 대하여 실험과정에 Periodic boundary condition을 적용하였다. Van der Waals force와 electronic force에 대한 cut-off distance는 8.5 Å로 하였다.

2-3. molecular dynamics

Molecular dynamics는 0K부터 400K까지 변화시키면서 NVT(volume constant) 20ps 진행하고 다시 NPT(pressure constant)에서 40ps 진행하였다. 이렇게 얻어진 각 온도에서의 최종 모델이 결정 탄성률 측정 시 사용하였다. 이 과정에서도 역시 Periodic boundary condition을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

Random number을 통하여 modeling한 50% s-diad PVA와 65% s-diad PVA에 대하여 그 Lattice parameter와 total energy를 비교 한 것이 아래 Table 1이다.

Table 1. 50%, 65% s-diad PVA에 대한 simulation 값(NPT 40ps 진행 후)

	total energy(kcal/mol)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
50%	-5266.9567	33.131	30.3616	10.4112
65%	-5158.4958	33.0009	30.8090	10.355

Table 1에서 보듯이 s-diad 65%를 50%PVA와 비교하여 볼 때 a축과 c축은 줄어들었지만 b축은 상대적으로 늘어났다. 이것은 65% s-diad PVA가 50% s-diad PVA에 비하여 hydrogen bond를 형성할 수 있는 기회가 더욱 많기 때문에 분자사슬들이 서로 잘 응집되어서 나타나는 현상이라고 해석 할 수 있다.

S-diad의 함량이 많은 고분자 결정은 Inter molecular의 hydrogen bonding이 용이하고 isotacticity를 많이 가지고 있는 고분자 결정은 intra molecular hydrogen bonding이 용이하다. 이것을 Figure 2에 나타냈다.

50% s-diad PVA에 대하여 온도에 대한 lattice parameter, volume 그리고 total energy 값을 그래프로 나타냈다.(Figure 3, 4) lattice parameter 및 volume 값은 온도가 상승함에 따라 증가하는 추세를 보였고 total energy 역시 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 온도의 상승에 따라 분자운동이 상대적으로 활발해지고 cell안의 압력이 커지면서 cell의 부피는 점차적으로 증가된다. 이러한 결과는 Takahashi가 x-ray실험으로부터 계산된 data와 거의 비슷하였다³⁾. 이것은 PCFF force field의 정확성을 증명하는 것이다.

PVA결정에 대한 연구가 활발히 진행되면서 지금까지 많은 과학자들이 x-ray data로부터 계산한 결정 탄성률에 관한 연구 발표도 많이 있다. 본 실험에서는 50% s-diad와 65% diad PVA에 대하여 MM과 MD를 진행하여 얻은 최종모델에 대하여 온도에 따른 결정탄성률을 측정하였다.

Figure 5를 보면, 50% s-diad PVA는 결정탄성률이 120°C 근처에서 급속히 감소하였지만 65% s-diad PVA는 120°C 이상에서도 큰 변화를 보이지 않았다. 이것은 M. Nagura가 x-ray data로부터 얻은 결과와 같았다⁶⁾.

4. 결론

PVA결정의 각 lattice parameters 그리고 탄성률 등은 s-diad 함량의 영향을 많이 받으며 s-diad가 많을수록 분자간 hydrogen bonding이 더욱 잘 형성되어 결정이 더욱 잘 packing되기에 a축과 c축은 상대적으로 짧아지고 b축은 늘어났다. 그리고 결정탄성률 역시 s-diad의 함량의 영향을 많이 받으며 50% s-diad PVA결정은 120°C에서 결정탄성률이 현저히 감소하는데 비하여 65% s-diad PVA는 거의 변하지 않았다. 이 현상은 실험 값과 일치하는 현상이다. 따라서 PCFF force field가 PVA결정 simulation에 매우 적합하며 h- bonding을 가지고 있는 모든 고분자에 잘 이용될 수

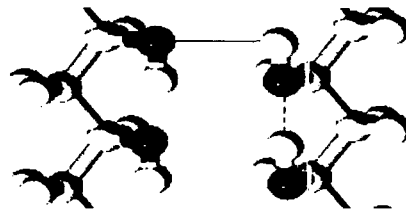


Figure 2. Intramolecular hydrogen bonding(dotted line) and intermolecular hydrogen bonding(dashed line)

있을 것이다. NVT와 NPT를 진행하는 시간은 입자 수에 비하여 좀 짧은 것으로 판단되며 simulation시간을 늘이면 그 오차를 감소시킬 수 있을 것이라 생각한다.

5. 참고문헌

- 1) C. W. Bunn, *Nature*, **161**, 929 (1948).
- 2) I. Sakurada, K. Futino, and A. Okada, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **23**, 78 (1950).
- 3) Y. Takahashi, *J. Polym. Sci:Part B: Polymer Physics*, Vol.35, 193-198 (1997).
- 4) C. Scheringer, *Acta Cryst.*, **16**, 546 (1963).
- 5) M. Nagura, S. Matsuzawa, K. Yamaura, H. Ishikawa, *Polym. J.*, **14**, 69(1982).

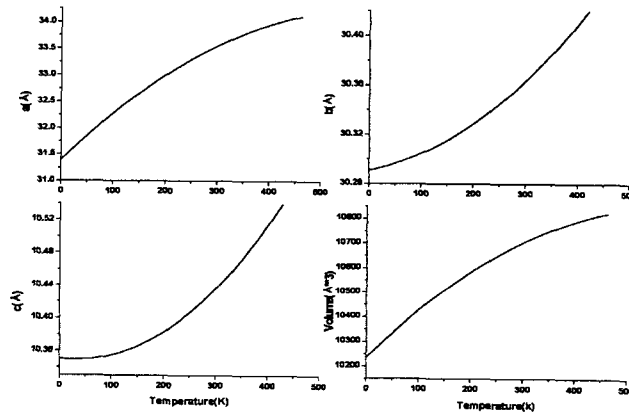


Figure 3. Temperature dependence of the unit cell parameters and volume of atactic poly(vinyl alcohol).

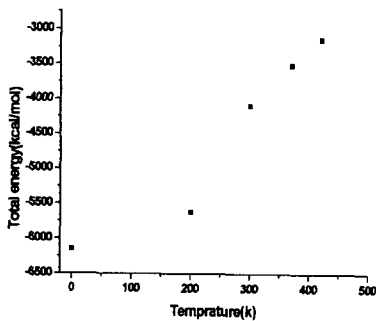


Figure 4. Temperature dependence of the total energy of poly(vinyl alcohol)

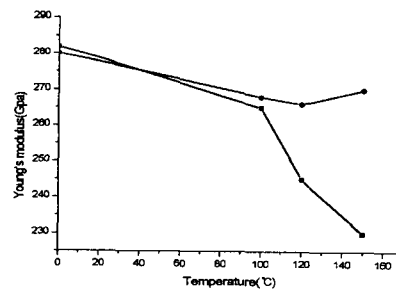


Figure 5. Temperature dependence of the Young's modulus of PVA.
circle: 60% s-diad PVA
square: 50% s-diad PVA