

## 고분자의 준거시적 모형화(Meso-Scale Modeling) 및 식품에의 응용(II)

조용진·황재관  
산업화연구부

### 5. 준거시적 접근방법의 식품과학에 의 이용

식품 시스템의 복잡성에도 불구하고 식품 연구와 제품개발에 모형화와 시뮬레이션이 많이 이용되고 있다. 현재까지 이러한 노력은 대부분 원자구조적 차원에서 분자 구조를 기본으로 기능 특성을 예측하거나 상호 연관성을 연구하는데 그쳐왔다. 그러나 전분이나 단백질과 같은 생체고분자들은 준거시적 측면에서 보면 상당히 다양한 구조적 특성을 제공한다. 식품과학에 있어서 이들 준거시적 구조와 특성에 관한 기초적이고 기술적인 이해를 필요로 한다. 이러한 이해를 통하여 현재의 경험적인 접근 방법을 벗어나 특별히 고안된 기능성(designed functionality)을 갖는 새로운 식품소재의 개발에 필요한 이론적 배경을 얻을 수 있다. 여기서는 고분자 물리학의 준거시적 모형을 특수한 식품에 적용하는 문제를 다루는 것은 아니고, 식품연구와 식품개발에 있어서 고분자와 관련된 일련의 문제점을 제시한다.

#### 5.1 다성분 고분자 시스템의 상 분리

여러 종류의 고분자와 물과 같은 용매를 포함하고 있는 시스템의 상 거동(phase behavior)을 이

해하는 것은 고분자 과학의 기본적인 연구이다. Flory-Huggins 이론은 용매 없이 melt 상태에서 두종류의 고분자 혼합체에 대한 상 거동을 예측하는 것이다. 그러나 이 이론은 고분자-용매 시스템에는 적용되지 않는다. 이는 고분자는 용매내에서 팽윤하고 또한 체인 길이의 함수인 회전반경(radius of gyration)은 단순한 random-walk와는 다르기 때문이다.

최근 측쇄 다당류(branched polysaccharide), 단당류(monomer), 탄화수소 체인(hydrocarbon chain) 및 random copolymer의 4성분을 포함한 시스템이 준거시적 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 연구된 바 있다. 이들의 전체적인 3차원적인 모습을 그림 3A에, 그리고 각 성분은 그림 3B~3D에 나타내었다.

이 시스템의 상분리를 시뮬레이션 하기 위해서 먼저 균일하게 혼합된 시스템을 구성하였는데, 이때 고분자와 단위체의 상호작용은 열역학적으로 안정하고 균일하게 혼합된 상태로서 설정하였다. 식 1과 2는 이런 다성분 고분자 시스템에 대한 유효 포텐셜로 이용되었으며, 입자 간의 상호작용(다른 화학적 성분의  $U_{ij}$ )이 변경되었다. 이러한 변화는 선정된 파라메타에 따라 상분리 유무에 영향을 미친다. 상변화의 정량적 분석은 다양한 구성성분의 메타에 따라 상분리 유무에 영향을 미친다. 상변화의 정량적 분석은 다양한 구성성분의 RDF(radial

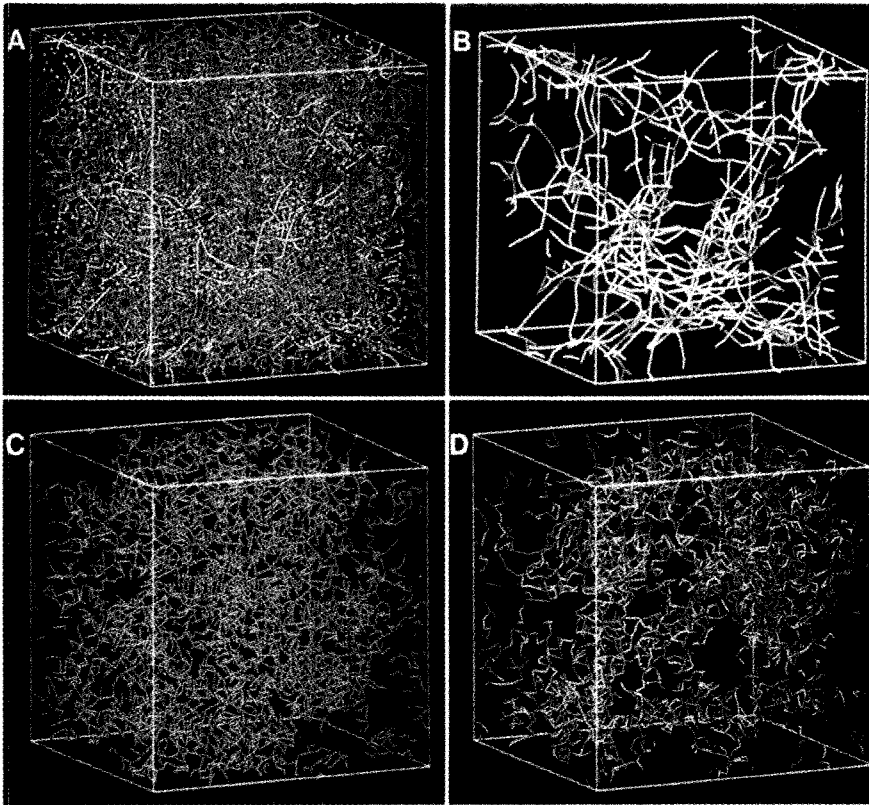


Fig. 3. A, Complex morphology developed during a phase separation of a multicomponent polymeric system with a mixture of four components. Different colors indicate constituent components. B, Branched polysaccharide only. this polymer is a mesoscale model containing both linear linkages(yellow segments) and branch points(red segments). C, Monosaccharide hydrocarbon chains. Chains shown in this frame represent a low-molecular-weight hydrocarbon. D, Pink and green segments represent monosaccharide and hydrocarbon monomers, respectively.

distribution function)를 계산하므로써 효율적으로 연구될 수 있다. <그림 4>는 단당류와 탄화수소 성분간의 RDF를 나타낸 것이다. 곡선 A는 초기 혼합상태의 RDF이며, 곡선 B는 일정시간 경과후의 RDF를 나타낸다. 곡선 B는 A와 확연히 다른데 이는 상분리가 일어난 것을 의미한다. 그림에서 곡선 B는 약 12 거리단위에서 곡선 A와 만나는 것을 알 수 있다(정확한 거리 단위는 성분의 크기에 의존한다). 이는 단당류와 탄화수소가 밀집된 두 지역사이의 평균 분리거리가 12 거리단위라는

것을 의미한다. 또한 그림은 시뮬레이션이 진행됨에 따라 곡선B의 모양이 선택된 파라메타에 대하여 인정화되는 것을 보여주고 있다. 준거시적 시뮬레이션은 시스템의 특징을 나타내는 파라메타에 따라 상 안정성에 대한 지도를 작성하게 하여 준다. 그림 4에 나타낸 시스템은 각 성분의 농도, 단당류와 탄화수소 체인의 길이, 온도 및 단당류 그물구조의 교차연결 밀도(cross-linking density)에 의하여 영향을 받는다.

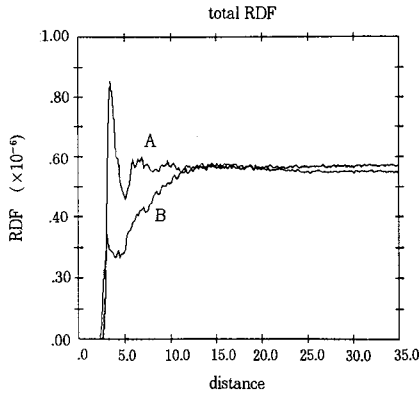


Fig. 4. Plot of the radial distribution function (RDF) between the monosaccharide component and the hydrocarbon component from Figure 3. curve A was generated from an initially well-mixed state; curve B was generated from the same system after undergoing phase separation. These RDFs are generated as output from the simulations and are convenient diagnostics for predicting phase stability.

## 5.2 겔 그물구조(gel network) 형성

다성분 시스템에서 겔화(gelation)와 그물구조 형성에 대한 분자구조적 이해는 여러 분야의 식품연구에서 중요하다. 겔화는 식품의 질감과 관능특성을 조절하는데 자주 사용되는 기술로서 고분자 체인이 서로 결합하여 그물구조를 형성하는 과정을 말한다. 이 때 분자간의 접합지역(junction zones)의 지형적 배열은 전체적인 겔의 기계적 물성을 결정한다. 이 접합지역은 수소결합을 통하여 약하게 결합되거나, 혹은 고분자의 결정화(crystallization)에 의해 강하게 결합될 수도 있다. 식품에서는 단백질, 전분 등이 겔화제로서 사용되고 있는데, 겔 형성 기작에 준거시적 방법이 효율적으로 사용될 수 있다.

1) 단백질 : 식품에서 단백질에 의한 겔 형성은 케이크나 치즈에서 중요하며, 각종 식품 개발에 점차 그 이용이 늘어나고 있다. 일부 식품에서는 겔 매트릭스(gel matrix)내에 일정 성분을 포집(entrapment)하는데, 예로서 유청단백질(whey protein)은 비가역적 겔을 형성하여 겔 그물구조 내에

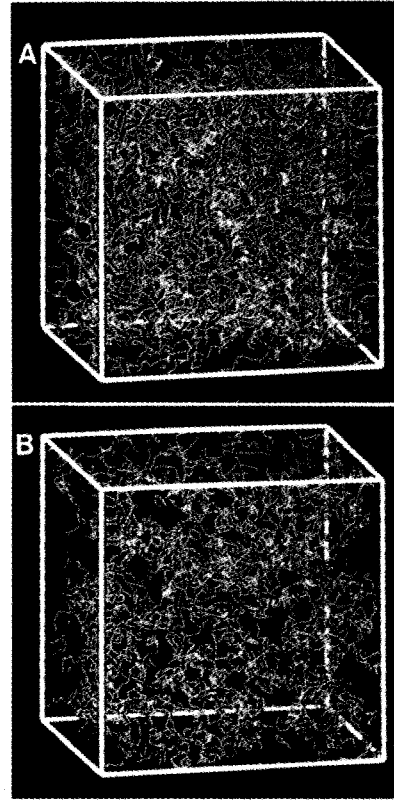


Fig. 5. Meso-scale Monte-Carlo simulations of gel network formation of A-B-A triblock copolymers in solution.

지방 에멀전을 포집한다.

모든 단백질은 몇가지 구조적 공통점을 갖는다. 즉 기본 구성 물질은 아미노산이며, 체인 주골격에 소수성, 친수성 및 전기적 전하를 갖는 부분을 포함한다. 그러나 1, 2, 3, 4차 분자구조의 차이점에 따라 식품에서 단백질의 기능성은 큰 차이를 보이게 된다. 준거시적 방법에 의하여 단백질의 고차원적인 구조와 겔 형성 특성간의 상호관계를 연구할 수 있다.

2) 전분 : 전분의 겔 형성은 전분을 식품에 이용하는 데 주요 기능성 중의 하나이다. 지금까지 전분의 겔 형성에 대하여 광범위하게 연구가 되었으나 전분 호화(gelatinization) 과정은 복잡하여 관련된 모든 인자의 역할을 완전하게 이해하는 것이 용

이하지 않다. 특히 분자적 수준에서의 정확한 겔 형성 기작에 대한 이해가 아직 부족하다. 준거시적 모형은 직쇄상의 아밀로오스와 측쇄구조의 아밀로펙틴에 대한 분자구조의 차이처럼 겔 형성에 중요한 요인의 분자적 역할에 대한 정보를 제공한다. 또한 체인의 정도, 체인의 길이, polydispersity, 온도, 아밀로오스-아밀로펙틴의 농도 등의 요인이 최적 겔 그물구조에 미치는 역할은 최근은 실험적 연구와 병행하여 체계적으로 해석될 수 있다.

〈그림 5〉는 A-B-A triblock copolymer의 겔 형성에 대한 준거시적 시뮬레이션을 나타낸 것이다. 이 시뮬레이션에서 각 시스템은 겔점(gel point)보다 높은 온도에서 열 평형에 도달한다. 즉 시스템의 온도를 낮춤으로써 말단부분이 결합하여 겔을 형성한다. 이 시뮬레이션에서는 겔 그물구조의 형태는 block 부분의 상호작용의 에너지론(즉 block의 화학적 성질), block의 구조(즉 random 또는 alternation), 온도, 각 block의 길이, 체인의 유연성, 농도 등의 함수로서 연구된다. 적절한 파라메타의 선정에 의하여 식품 고분자의 겔 형성 기작이 연구될 수 있다. 〈그림 5〉는 고분자 농도와 말단기의 상호작용 강도에 의해서 매우 다른 겔의 구조가 형성되는 것을 보여주고 있다.

### 5.3 점탄성

식품 시스템의 레올로지 특성을 분자 수준에서 이해하는 것은 식품에 바람직한 조직감과 관능성을 제공하는 매우 중요한 정보이다. 또한 복잡한 식품 시스템의 유동 특성을 예측하고 이를 식품의 기능성가 연관시키는 것은 제품개발에도 중요하다. 식품 시스템의 기계적 힘에 대한 반응을 예측하기 위해서는 정확한 constitutive model을 필요로 한다. 이는 전단력이나 extensional deformation 등의 부여된 힘에 대한 시스템의 상세한 반응 정보를 필요로 한다. 상업적인 중요성에도 불구하고 이러한 관계는 단순한 시스템을 제외하고는 충분히 연구되지 않았다. 제품개발 측면에서는 예를 들어 점탄성이 전분의 분자량 분포에 의해 어떤 영향을 받는지에 관한 정보를 필요로 한다. 이상적으로는 신뢰할

수 있는 분자 모델이 있는 경우 원하는 점탄성을 제공하는 분자량 분포를 예측할 수 있다.

직쇄 고분자 시스템의 경우 점탄성은 체인의 영킴 다시 말하면 체인의 길이에 매우 민감하다. 이

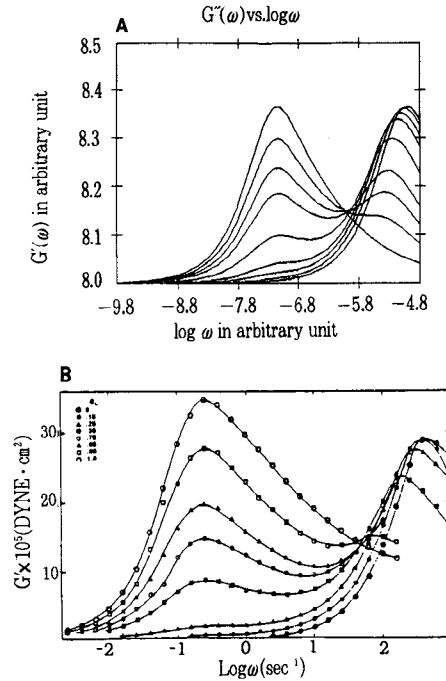


Fig. 6. Qualitative reliability of predictions made by modeling the effect of polydispersity on the viscoelastic properties of linear-chain homopolymer melts. A, Theoretical prediction of the loss modulus master curves,  $G''(\omega)$ , as a function of frequency for a linear-chain homopolymer blend of low-molecular-weight (MW) and high-MW chains. Parameters used to generate these curves were: MW short chains, 40,700; MW long chains, 435,000; critical entanglement MW, 1,850. B, Experimental measurements of the loss modulus master curves  $G''(\omega)$  vs.  $\omega$  for a blend of low MW (40,700) and high MW (435,000) polybutadiene chains.

런 시스템은 de Gennes와 Doi-Edwards에 의해 제시된 고분자 운동의 reptation model에 의하여 점탄성의 체인 길이에 대한 의존성을 정성적으로

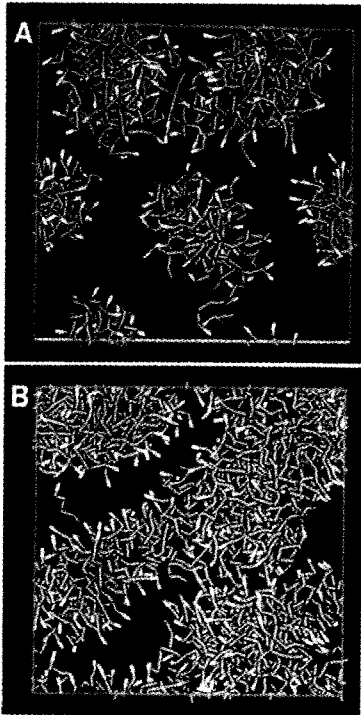


Fig. 7. Two-dimensional projections of cubic unit cells from a Monte-Carlo simulation of a nonionic surfactant in solution. A and B represent the final equilibrated configuration for a solution of 40 and 80% surfactant, respectively. A chains have self-assembled into micelle structures. B chains resemble bilayer structures.

이해할 수 있다. 그러나 이러한 모델은 monodisperse한 시스템에는 잘 적용되나 polydisperse한 경우에는 적절하지 않다. 이러한 문제점 즉 고분자 시스템의 분자량 분포를 고려한 변형된 모델이 여러 학자에 의하여 제시되어 polydisperse 시스템의 점탄성이 효율적으로 예측되고 있다. <그림 6>에 나타난 바와 같이 길이가 다른 두 직쇄형의 고분자 시스템의 동적 레올로지 예측 모델이 실제 실험값과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

식품과 같은 복잡한 시스템에서는 여러가지 요

인이 점탄성에 영향을 미친다. 영구적인 체인간의 교차결합(cross-links) 또는 결정화, 수소결합을 통한 일시적인 체인의 결합은 분자운동에 시간 의존성의 위상적 제한(topological constraint)을 부여할 수 있다. 이 같은 현상은 젤 그물구조에서 종종 발견할 수 있는데, 젤 매트릭스 내에 포집된 분자들은 젤 현상의 이해를 더욱 복잡하게 할 수 있다. 이러한 경우에 있어서는 분석적 접근보다는 수학적 시뮬레이션이 더욱 효율적이다.

#### 5.4 에멀전의 상 거동(Phase Behavior of Emulsions)

많은 식품은 고분자 유화제, 단백질, 저분자(물, 염, 기름 등)이 혼합되어 있다. 유화제는 종종 식품의 상 거동을 조절하기 위해서 첨가제로서 사용된다. 유화제는 amphiphilic 즉 친수성과 소수성의 양면성을 갖는 물질로서 micelles, vesicles, bilayers 과 같은 mesoscopic structure를 형성한다. 유화제를 포함하는 다성분 시스템은 준거시적 모델의 연구 대상이다.

<그림 7>은 준거시적 모델을 이용하여 수용액에서 비이온 유화제의 컴퓨터 시뮬레이션을 나타낸 것이다. 40%농도(그림 7A)에서 micelles, 80%농도(그림 7B)에서는 bilayer 구조를 형성하는 것을 알 수 있다.

## 6. 결 론

준거시적 모형화는 거대분자를 포함하는 복잡한 식품 시스템의 연구에 사용될 수 있는 새로운 컴퓨터 시뮬레이션 방법이다. 준거시적 접근은 원자 수준 보다는 크고 거시적 수준보다는 작은 시스템을 시뮬레이션하는데 효율적으로 이용될 수 있다. 컴퓨터의 유용성이 증대되고 새로운 시뮬레이션 방법이 계속 개발되고 있기 때문에 준거시적 접근 방법은 식품연구와 제품개발에 더욱 활용될 것으로 기대된다.

<출처 : Cereal Foods World (1994), Vol.39, No.1>