

컴퓨터 분자설계방법을 이용한 고분자물성의 예측

윤 정 혁 · 노 경 태

1. 서 론

컴퓨터 하드웨어의 급속한 발전과 더불어 분자설계방법으로 고분자물성을 계산할 수 있는 소프트웨어가 새롭게 개발되고 있다. 또한 실험방법을 통해 고분자물성에 대한 많은 정보가 축적됨에 따라 컴퓨터의 빠른 연산능력과 수학적 통계방법을 접목하여 실험을 통하지 않고서도 고분자의 물리화학적 특성을 예측하거나 새로운 기능성 고분자를 설계하는 방법이 고안되었다. 컴퓨터를 이용한 고분자의 물성을 예측하는 방법으로는 Atomistic Simulations (분자동역학법, 몬테칼로모사법), Mesoscale Simulation (DPD), 양자역학적인 방법 그리고 분자구조와 성질간의 상호관계를 이용하는 방법(QSPR/QSAR), 통계적 방법인 RIS(Rotational Isomeric State), RMMC(RIS Metropolis Monte Carlo)와 PRISM(Polymer Reference Interaction Site Model) 등이 있다. 컴퓨터를 이용한 분자설계 계산방법을 통해 얻을 수 있는 고분자의 물성은 여러 기계적 성질과 permeability, miscibility/compatibility, reactivity, T_g , T_m , ΔH_{vap} , viscosity, surface catalysis, 3차원 구조정보 그리고 전기적인 성질 등이 있다. 컴퓨터를 이용한 분자설계방법(Computer Aided Molecular Modeling : CAMM)과 그 적용 사례를 설명하고자 한다.

2. 본 론

2.1 고분자의 물성예측 및 기능성 고분자설계에 이용되는 분자설계방법

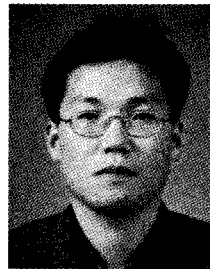
2.1.1 양자역학적인 방법

양자역학적인 방법은 다음의 Schrödinger 방정식을

푸는 것으로

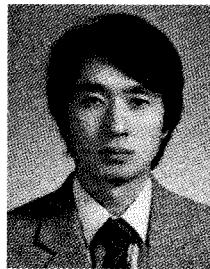
$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1)$$

여기서, H 는 Hamiltonian, E 는 에너지, Ψ 는 파동함수를 나타낸다. 위의 방정식을 푸는 계산을 통해 $\Psi(r)$ 을 구하고 이를 이용하여 각종 분자의 성질을 얻는 방법이다. 순수 분석적 함수를 이용하여 계산하는 방법을 *Ab initio* 방법이라고 한다. 식 (1)의 방정식을 풀 때 일부의 계산은 계산시간을 줄이기 위해 실험에서 얻어지는 매



윤정혁

1987 연세대학교 화학과(학사)
 1987~ 한국과학기술원 물리화학과 (석사)
 1989 한국과학기술원 물리화학과 (박사)
 1994 한국과학기술원 (post-doc.)
 1994~ 목암생명공학연구소 선임연구원
 1996 한국 Teigin Molecular Simulation Inc. 책임연구원



노경태

1974~ 연세대학교 화학과(학사)
 1978 한국과학기술원 물리화학과 (석사)
 1980~ 한국과학기술원 물리화학과 (박사)
 1983 숭실대학교 화학과 교수
 현재 분자설계연구센터 소장
 현재

Property Prediction of Polymer with Computer Aided Molecular Modeling

한국 TMSI(Jeong Hyeok Yoon, TMSI Korea, Annex 511, Soong Sil University, 1-1 Sangdo-5-Dong, Dongjak-Ku, Seoul 156-743, Korea)

숭실대학교 분자설계연구센터(Kyoung Tai No, Computer Aided Molecular Design Research Center, Annex 511, Soong Sil University, 1-1 Sangdo-5-Dong, Dongjak-Ku, Seoul 156-743, Korea)

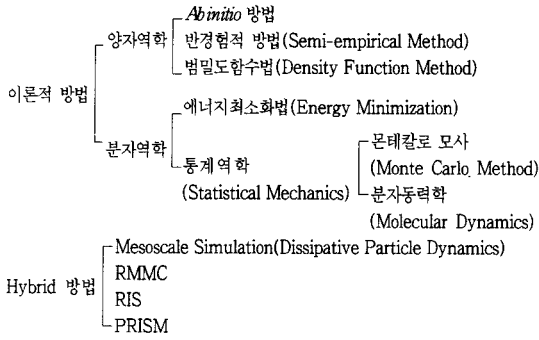


그림 1. Property prediction of polymer using computer simulation.

개변수로 대치하여 계산하는 방법을 반경험적 방법 (semi-empirical method)이라 한다. 양자역학적인 방법은 이론적인 접근방법 중 정확성은 가장 높지만 계산할 수 있는 분자의 크기가 매우 제한되어 있다.

2.1.2 경험적 방법

큰 분자의 구조 계산이 가능하도록 원자들 사이의 상호작용을 묘사할 수 있는 간단한 함수를 실험 데이터나 양자계산 결과를 사용하여 결정한다. 이 과정에서 각 원자 또는 원자 쌍에 적합한 매개변수가 할당된다. 이 함수를 사용하여 분자간 상호작용을 설명하게 되며 보통 이때 얻어지는 함수를 힘장(force field)이라 한다. 각 원자에 할당되는 매개변수는 전하, van der Waals 반지름 등이 있다.

2.1.2.1 힘장

분자 내 또는 분자간 상호작용에너지는 힘장을 통해 계산되며 보통 힘장은 그림 2와 같은 여러 가지 분자운동에 해당되는 포텐셜에너지 항들로 구성된다.

전체 힘장의 구성 성분은 다음과 같다.

$$E = E_{bond}(1) + E_{bend}(2) + E_{torston}(3) + E_{cross}(5,6,7,8,9,10,11) + E_{non-bonded}(12) \quad (2)$$

2.1.2.2 힘장을 이용한 분자구조 결정방법

2.1.2.2.1 에너지최소화(Energy Minimization) 방법

분자의 에너지는 분자를 이루는 원자의 위치에 대한 함수로 계산할 수 있다. 단분자 또는 분자계는 열역학 법칙에 따라 에너지가 가장 낮은 상태를 유지하려고 한다. 이때 안정한 구조를 얻기 위하여 구조변화에 따른 각 위치에서 분자의 에너지를 계산하게 된다. 분자의 에너지가 가장 낮은 상태에서는 원자의 위치(Δr)변화에 대한 분자의 에너지의 변화가 영이다. 따라서 ($\frac{dE}{dr}=0$)을 만족하는 분자구조 결정방법을 에너지 최소화법이라 한다. 구성원자의 위치변화에 따른 일차 근사에너지는 다음과 같이 표현된다.

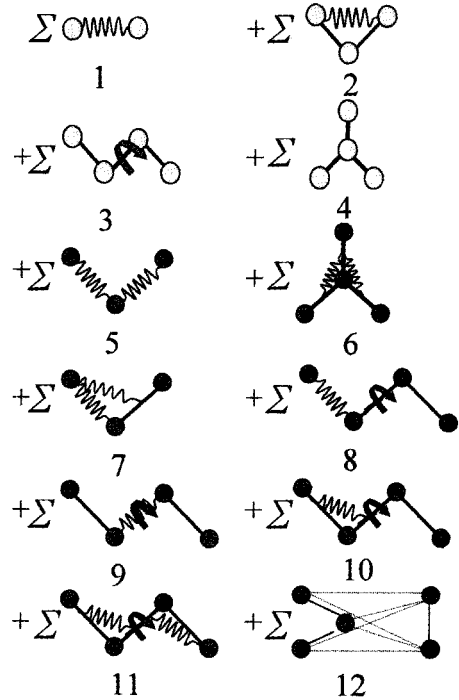


그림 2. Force field terms.

$$E(r + \Delta r) = E(r) + \frac{dE}{dr} \cdot \Delta r \quad (3)$$

계의 에너지는 $\frac{dE}{dr}=0$ 을 만족하는 r 에서 최소에너지, E_{min} 를 가진다. 최소에너지를 찾기 위하여 제안된 컴퓨터를 이용한 수치해석의 알고리즘은 여러 가지가 존재하며 가장 많이 사용되는 알고리즘은 Steepest descent, Conjugate gradient, Newton-Raphson과 이들로부터 변형된 여러 형태의 알고리즘 등이 있다.

2.1.2.2.2 몬테칼로(Monte Carlo) 방법

몬테칼로 방법은 통계적인 방법으로써 가중치 평균을 이용하여 분자구조(r)에 대한 정보나 열역학적인 성질을 얻는 방법이다. 이를 수식으로 표현하면 (4)식과 같다.

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n r_i \exp(-E_i/RT)}{\sum_{i=1}^n \exp(-E_i/RT)} \quad (4)$$

(4)식의 계산은 주로 Metropolis 알고리즘을 사용하며, 이 알고리즘에 의한 실제 분자구조 계산과정을 그림 3에 나타내었다.

2.1.2.3 분자동역학(Molecular Dynamics)

분자동역학 방법은 결정론적인 과정(causality process)에 의해 그 분자가 존재 가능한 구조들을 시간과 위치의 함수로 표현한다.

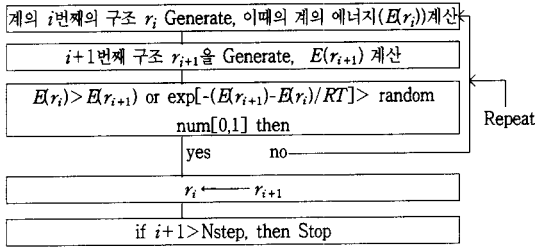


그림 3. Molecular structure search algorithm using Monte Carlo method.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \cdot \Delta t + \frac{d^2r}{dt^2} \cdot (\Delta t)^2 + \dots \quad (5)$$

아주 짧은 시간 ($\Delta t \approx 10^{-15}$) 사이의 위치의 변화는 Taylor 전개에서 고차항(high order term)이 무시될 수 있다. 따라서 (5)식은 아래와 같이 근사적으로 표현할 수 있다.

$$r(t + \Delta t) \cong r(t) + \frac{dr}{dt} \cdot \Delta t + \frac{d^2r}{dt^2} \cdot \Delta t^2 \quad (6)$$

이식에서 $\frac{dr}{dt}$ 는 입자의 속도(velocity)에 해당하며, $\frac{d^2r}{dt^2}$ 은 가속도를 나타낸다. 고전역학에서 포텐셜에너지함수(E)를 1차미분하여 원자가 받는 힘을 얻을 수 있다.

$$F = -\frac{dE(r)}{dr} = ma = m \cdot \frac{d^2r}{dt^2} \quad (7)$$

위 (7)식에 의해 현재의 분자구조에서의 에너지로부터 원자가 받는 힘을 계산할 수 있다. 따라서 식 (6)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r(t + \delta t) = r(t) + v \delta t + \frac{F}{m} \delta t^2 \quad (8)$$

위 식에 따라 분자는 실제 존재 가능한 구조들을 갖게 되고 이 과정을 통해서 시간에 따른 분자의 궤적(trajectories)을 분석하면 분자구조에 대한 정보와 분자의 여러 가지 열역학적인 성질을 이해할 수 있다.

이상에서 기술한 힘장을 이용한 방법으로 분자의 구조를 결정할 수 있고, 이 결정된 구조를 이용하여 여러 영역에 적용할 수 있다.

2.2 분자모델링(Molecular Modeling)과 X-선 회절을 이용한 결정성 고분자(Crystalline Polymer)구조의 결정

고분자결정의 구조는 대단히 복잡하여 같은 단량체를 가지는 사슬로 이루어진 고체지만 결정화가 되면서 고분자 주사슬의 conformation이 변하거나 같은 결정성영역에서 결정화(packing) 방식이 다른 polymorphism 현상을 보이기도 한다. 대부분의 경우 polymorphism은 고분자사슬의 서로 다른 입체형태에 기인하는 것이 아니라 고분자사슬의 배열방법(mode of chain-packing)의 차이

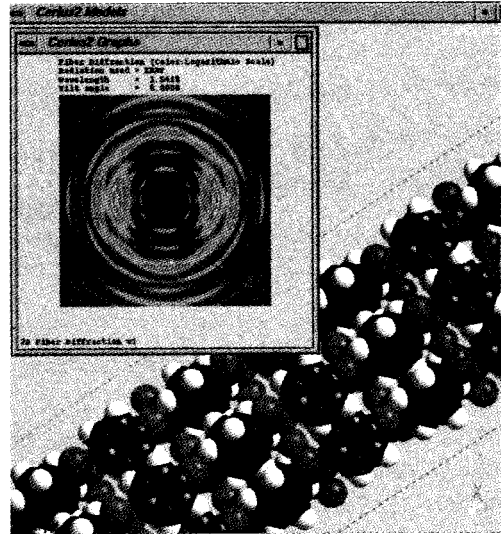


그림 4. Fiber X-ray diffraction of poly(p-phenylene terephthalate).

에 기인한다. 또한 사슬의 배열은 고분자 사슬간 힘(interchain force)에 의해 이루어지는데 이것은 사슬내부 힘(intrachain force)보다 훨씬 약할 뿐 아니라 훨씬 덜 특정적이다. 따라서 주사슬의 단량체에 대한 conformation 정보가 부족하거나 거의 얻을 수 없는 경우는 단순히 packing 방식만을 조사하는 것으로는 고분자 결정구조를 알아내기가 어려우므로 격자 내의 단량체의 구조를 먼저 결정해야 한다. 단량체의 구조는 conformational search를 통해서 안정한 단량체 구조를 정한 다음 이를 격자내부에 packing하는 시작구조로 사용한다. 결정성 고분자의 결정영역(crystalline region)은 고분자의 주사슬의 방향과 일치하고 이를 기준으로 고분자 결정의 packing구조를 알 수 있다. 먼저 고분자 단량체의 주사슬의 방향으로 결정격자의 한 축을 설정한다(보통의 경우 c축을 지정한다). 다음으로 실험적으로 측정된 고분자 결정의 밀도나 부피 등의 데이터를 이용해서 대략의 격자상수를 결정할 수 있다. 설정한 격자상수에 대하여 결정학적인 대칭조작(symmetry operation)을 통해서 모델링을 위한 초기 packing 구조를 설정한다(그림 4).

이렇게 설정된 구조는 분자모델링의 방법 중 힘장을 이용한 구조최적화(geometry optimization)를 사용해서 격자상수와 고분자의 구조, 고분자끼리의 상호작용에 의한 구조배치를 동시에 결정하게 된다. 이렇게 얻어진 고분자결정의 분말 혹은 fiber x-선 모델링 결과를 실험에서 얻은 x-선 결과와 비교하여 모델링으로 얻어진 결과의 타당성을 검토한다. 거의 모든 고분자결정은 그 구조가 무정형의 영역과 고분자 영역이 섞여있는 구조를 가지

MOPAC AM1 OPTIMIZATION OF POLY(ACETYLENE)
AND SUBSEQUENT ELECTRONIC BAND STRUCTURE CALCULATION

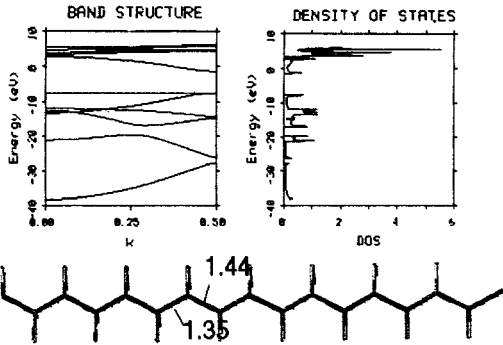


그림 5. MOPAC AM1 optimization of poly(acetylene) and subsequent electronic band structure calculation.

므로 높은 결정화도를 가지는 시료를 얻기가 매우 힘들다. 그러나 위의 방법으로 packing 구조가 결정되고 나면 완벽한 구조결정을 위한 시작구조가 만들어졌으므로 실험적으로 결정화도가 높은 시료가 얻어진다면 고분자 결정의 경우는 분말형태로 x-선 회절분석을 통해서 Rietvald법을 이용한 정확한 구조결정이 가능하며 이 경우 GSAS, DBWS 등의 여러 가지 Rietvald법을 위한 프로그램을 이용하는 것이 가능하다.

극성기(polar group)를 가지는 고분자의 경우에는 분자간의 인력이 보다 특이적이며 예로, 이온(고분자 전해질의 경우 이온들이 분자사슬 사이에 가교를 형성), 쌍극자(dipole), 수소결합 등을 들 수 있다. 특히 수소결합은 분자사슬의 배열방식과 방향에 강한 영향을 주게 되므로 이러한 인자를 packing 과정에서 미리 설정하여 계산한다.

2.3 양자역학적 방법을 이용한 고분자의 물성 예측

양자역학 계산을 통하여 고분자의 구조를 예측할 수 있고, 생성열, tensile modulus, 그리고 고분자가 가지는 전자기적인 물성을 예측할 수 있다. 다음은 반경험적(semi-empirical) 양자역학방법인 MOPAC 프로그램을 이용하여 poly(acetylene)과 poly(p-phenylene)의 구조를 결정하고 각각의 band구조와 상태밀도(density of state)를 계산하여 실험과 비교한 것이다(그림 5).

Poly(acetylene)의 실험적인 C-C 길이는 각각 1.346 Å, 1.466 Å 이고 MOPAC을 사용하여 얻은 결과는 C-C 길이는 1.35 Å, 1.44 Å로 잘 일치함을 보여 준다. 또한 poly(p-phenylene)에서 인접한 벤젠고리 사이의 실험결과에 의한 각도는 22°이며 MOPAC을 사용하여 얻어진 각도는 39.2°로 계산되었다. Band gap은 고분자에 전자 받개(electron acceptor)가 doping되면 고분자의 전기 전도도와 관련되어 있다. MOPAC계산을 통한 band gap이 표 1과 같이 실험치와 정확한 수치는 일치하지 않지만 경향은 일치함을 보여준다.

표 1. Comparison of Band Gap of Experimental and Computational Result for Poly(acetylene) and Poly(p-phenylene)

polymer	실험적인 Band Gap(eV)	MOPAC에 의한 Band Gap
polyacetylene	1.8	6.4
poly(p-phenylene)	3.4	7.55

MOPAC AM1 OPTIMIZATION OF POLY(PARA PHENYLENE)
AND SUBSEQUENT ELECTRONIC BAND STRUCTURE CALCULATION

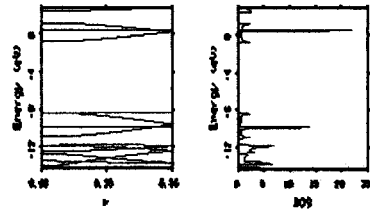


그림 6. MOPAC AM1 optimization of poly(p-phenylene) and subsequent electronic band calculation.

이와 유사한 양자역학계산을 통하여 전자기적, 광학적인 성질이 중요한 NLO(non-linear optics)고분자와 전계발광(EL : electroluminescence)고분자, 전도성 고분자의 설계에 이용할 수 있다. 보다 실험치에 근접한 결과를 얻기 원하면, ab initio 방법이나 DFT(Density Functional Theory)방법을 사용하여 보다 신뢰성을 가지는 결과를 얻을 수 있다. 그러나 이들 방법은 많은 계산 시간이 요구되고 실제로 계산이 가능한 분자수가 보통 단량체 1~2개 정도에 그치는 경우가 대부분이다. 그 밖에 양자역학계산을 이용하여 고분자 중합과정에 참여하는 촉매를 설계할 수 있다(그림 6).

2.4 분자역학을 이용한 고분자 내의 작은 분자의 투과도(Permeability) 계산

작은 분자의 고분자 내의 투과성은 약물의 전달과정, 렌즈제작, packing 재료 등에 있어서 매우 중요한 성질 중의 하나이다. 고분자 내에서 분자의 투과성을 예측할 수 있는 방법은 앞에서 설명한 MD, MC법 그리고 QSPR과 같은 방법이 사용될 수 있다. MD는 고분자 내에서의 작은 분자의 움직임을 일정시간 동안 추적하여 그 결과를 분석함으로써 분자의 운동을 예측할 수 있다. 그림 7은 소프트웨어에 사용되는 고분자재료의 설계를 위하여 물에 의해 swollen된 poly(vinylpyrrolidone) 내에 산소 분자의 움직임을 MD계산을 통하여 수행한 결과이다.

그림 8에서 x축은 MD계산시간이고 왼쪽의 y축은 산소분자의 mean square displacement이고 오른쪽의 y

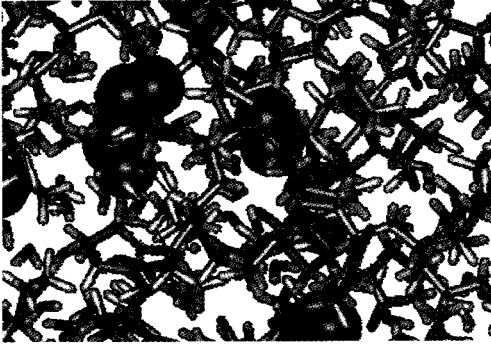


그림 7. Distribution of O₂ molecules in the swollen poly (vinylpyrrolidone).

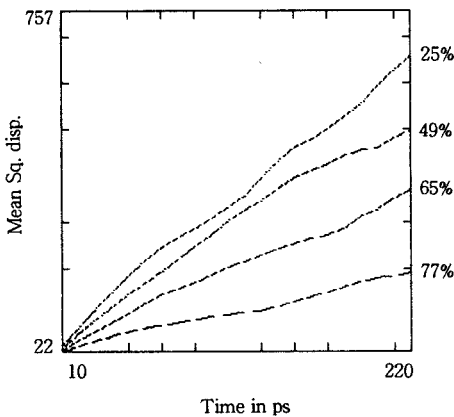


그림 8. Mean square displacement of O₂ molecules in various polymer concentration.

축은 고분자의 함량을 표시한다. 물의 양이 증가함에 따라 산소분자의 빠른 투과성을 보여준다. 그러나, 물의 함량이 많아짐에 따라 순차적으로 투과성이 증가하는 것이 아님을 그림 8을 통해 알 수 있다.

이와 같이 분자모델링을, 약을 일정 속도로 고분자로부터 추출시킬 수 있는 기능성 고분자 설계에 이용할 수 있다.

2.5 여러 접근방법을 이용한 고분자 Miscibility/Compatibility 계산

고분자와 고분자, 고분자와 작은 분자, 작은 분자들 사이의 miscibility/compatibility는 고분자의 가공과 응용에 중요한 요소이다. 컴퓨터를 이용한 고분자 블렌드 모사실험은 여러 방법을 사용하여 예측할 수 있는데 사용할 수 있는 방법으로는 QSPR, 단순격자모델, 통계역학적 방법을 이용하여 계산할 수 있다. 두 고분자 사이의 블렌드는 엔탈피와 엔트로피를 두루 포함하는 혼합과정의 자유에너지에 의해 결정된다.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} = \Delta E_{mix} + P \Delta V_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (9)$$

Flory-Huggins(F-H) 이론이 혼합과정의 자유에너지를 계산할 수 있는 고전적인 방법이지만 F-H이론은 작은 분자의 혼합에 적용된다. 그러나, 고분자가 격자의 한 자리를 점유하는 연결된 작은 단위로 가정하면 고분자의 혼합 물성을 얻는데 F-H이론을 적용할 수 있다. 고분자의 작은 단위가 무작위 분포를 가지면 고분자 A와 고분자 B의 혼합 자유에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$G_{mix}/RT = (\phi_A/N_A) \ln \phi_A + (\phi_B/N_B) \ln \phi_B + \chi_{FH} \phi_A \phi_B \quad (10)$$

여기서 ϕ_A , ϕ_B 는 고분자의 부피분율, 그리고 χ_{FH} 는 Flory-Huggins의 상호작용 매개변수이다. 오른쪽 식의 처음 두 항은 한 격자 주위에 자유로이 고분자 사슬이 packing될 수 있는 경우의 수를 계산함으로써 얻을 수 있는 혼합 엔트로피의 기여를 나타낸다. 혼합과정의 Flory-Huggins 상호작용 매개변수를 알면 고분자의 상평형도가 계산될 수 있다. Flory-Huggins 상호작용 매개변수 χ_{FH} 를 컴퓨터 계산을 이용하여 구하는 방법은 용해도 매개변수를 이용하는 QSPR 방법, 혼합한 고분자의 반복단위(repeating unit)사이의 부분적인 상호작용을 이용하여 혼합 에너지로부터 얻는 방법, 그리고 MD를 사용하여 얻는 방법 등이 있다. 다음은 고분자의 상분리를 이해하기 위해 PRISM을 통한 상평형도를 구한 것이다. PRISM은 K. S. Schweizer과 J. G. Curro에 의해 7년전 개발된 고분자의 melting, blending, pair distribution function, scattering function 등을 구할 수 있는 일종의 off-lattice continuum model이다. 이 방법은 고분자의 화학적인 구조와 고분자 사슬의 구조적인 요소를 예측할 수 있는 새로운 방법이다(그림 9).

그림 9는 PRISM 방법을 이용하여 isotactic과 syndiotactic PMMA가 PVC에 대한 각각의 miscibility를 예측한 것이다. 컴퓨터를 이용한 위의 계산으로부터 두 PMMA tactic polymer의 miscibility의 차이는

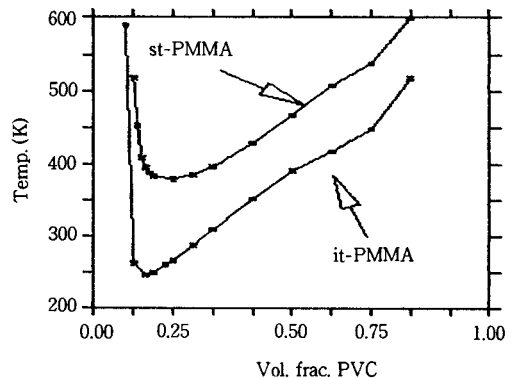


그림 9. Phase diagram of isotactic PMMA/syndiotactic PMMA and PVC using PRISM.

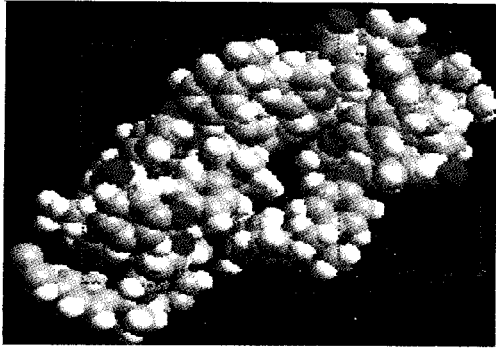


그림 10. Model structure of polysulfone for mechanical properties calculation.

isotactic PMMA에는 trans conformation을 가지는 conformer의 선호가 높고, syndiotactic PMMA은 openness가 많은 결과라는 것을 설명하였다.

2.6 분자역학 혹은 양자역학을 이용한 고분자의 기계적 성질의 계산

일정한 stress와 strain 하에서의 고분자의 기계적 성질은 분자역학과 양자역학을 통해 분자수준에서 계산할 수 있다. 고분자의 기계적 성질을 계산하는 방법은 Newton-Raphson minimization에서 얻어지는 이차미분 행렬의 분석, tensile modulus 계산을 위해 static or constant-strain 방법, constant-stress dynamics, simulation 후 trajectory의 분석을 통해 얻는 fluctuation 방법 등이 있다. 이와 같은 방법을 사용하여 고분자 polysulfone의 기계적 성질을 얻기 위해 그림 10과 같은 polysulfone 무정형 고분자 모델을 설정하고, deformation simulation을 수행하여, Young's Modulus : 3.88 ± 1.51 GPa, Poisson's Ratio : 0.24 ± 0.15 GPa, Bulk Modulus : 3.02 ± 1.48 GPa 그리고 열팽창 계수 : $2.16 \times 10^{-4} (K^{-1})$ 를 얻을 수 있다.

2.7 Correlations Methods(QSPR/QSAR)

고분자는 넓은 범위의 구조적인 요소를 가지고 있고, 또 상당히 넓은 범위의 분자량을 가지고 있다. 고분자 사슬은 제한된 확률을 가지는 넓은 범위의 conformation을 가지고 있다. 모델링에서 정확하게 물성을 좌우하는 conformation을 계산하기 위하여 많은 고분자 모델의 분석이 요구된다. 이 과정에서 상당한 잘못이 유도될 수 있다. 이런 이유 때문에 분자모델링에 덧붙여 다양한 보완적인 방법이 만들어져 사용되고 있다. 그 대표적인 방법이 correlation 방법과 Coarse-grained(mesoscale models)이다. Correlation 방법에는 Group Contribution Methods (van Krevelen's techniques), Connectivity Indices Method(Synthia) 등이 있는데 수학적인 correlation 방법은 고분자에 대하여 알고있는 것과 예측하고자 하

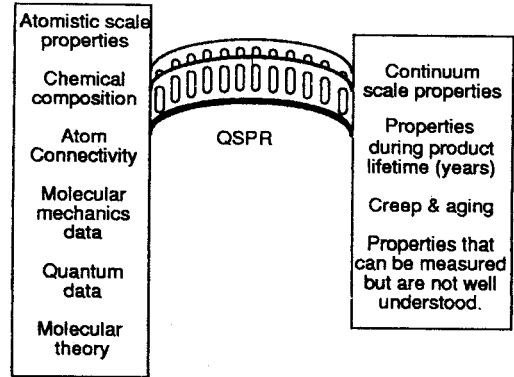


그림 11. Role of correlation method for the polymer modeling: QSPR.

는 고분자 물성 사이에 가교 역할을 한다(그림 11).

이들 correlation 집합은 고분자가 가지는 넓은 범위의 구조적, 기계적, 열역학적, 전기적, 광학적, 자기적 물성과 transport properties 등을 예측할 수 있다. 이 방법의 장점은 새로운 응용을 위한 고분자를 설계할 때 많은 후보구조를 얻을 수 있다는 데 있다. 이때 correlation 방법은 후보물질을 대상으로 가장 원하는 물성을 가진 후보물질을 쉽고, 빠르게 검색해 볼 수 있게 해준다. 또한 기존의 모델링방법으로는 접근할 수 없는 긴 시간과 큰 scale을 가진 혹은 기초적인 이론이 존재하지 않는 물성들에 대한 예측이 가능하다. 반면 correlation의 정확도는 상관 관계를 얻어내기 위하여 사용한 실험 데이터의 정밀도에 의해 제한을 받는 단점을 가지고 있다. 고분자 물성을 예측하기 위해 미리 알아야 되는 정보는 단량체(repeating unit)를 구성하는 원자 혹은 작용기의 질량, number of QSPR groups, number of backbone atoms, van der Waals volume, glass transition temperature, melt transition temperature, volume at 298 K in the amorphous phase, heat capacity of the solid, heat capacity of the liquid, entropy of melting, cohesive energy, parachor, permachor, elastic wave velocity, intrinsic viscosity, viscosity-temperature gradient, optical refraction, magnetic susceptibility, 생성엔탈피, 생성엔트로피, half thermal decomposition temperature 등이 요구된다. 이들 데이터와 고분자 물성에 대한 실험적인 결과를 기초로 한 correlation 방법을 이용하여 예측할 수 있는 고분자의 물성은 표 2와 같다.

QSPR 방법은 본격적인 연구대상으로 제안된 고분자가 응용하려는 분야에 적절함을 판별하는데 도움을 준다. 표 3은 polycarbonate 내에 bromine 치환에 따른 물성의 변화를 QSPR 방법을 이용하여 예측한 결과이다.

2.8 RIS 혹은 RMMC을 이용한 고분자 사슬의 특성인자 계산

표 2. Various Properties of Polymer Using QSPR

Thermophysical properties	Glass transition temperature. Crystalline melt transition temperature. Attainable degree of crystallinity. Maximum linear growth rate of spherulitic crystallites. Density of glassy, rubbery and crystalline phases. Volume coefficients of thermal expansion. Volume change on melting. Molar heat capacity at constant pressure & volume. Molar entropy & molar latent heat of fusion, Cohesive energy & solubility parameter. Surface tension.
Mechanical properties	Bulk modulus. Poisson's ratio. Longitudinal velocity of sound. Shear modulus of an amorphous or semicrystalline polymer. Tensile modulus of an amorphous or semi crystalline polymer. Tensile yield strength. Compressive strength. Flexural strength. Indentation hardness.
Transport properties	Permeation of gasses, Specific permachor. Permeability of gasses. Viscoelastic properties of polymer melts. Activation energy of viscous flow. Newtonian viscosity. Characteristic deformation time. Non-Newtonian viscosity.
Dilute solution properties in a theta solvent	Mark-Houwink-Sakurada prefactor. Intrinsic viscosity. Radius of gyration. Critical molecular mass for entanglement.
Dilute solution properties in a good solvent	Mark-Houwink-Sakurada prefactor and exponent. Excluded volume expansion factor. Intrinsic viscosity. Radius of gyration.
Concentrated solution property in a good solvent	Newtonian viscosity.
Electrical, optical, and magnetic properties	Dielectric constant. Resistivity. Refractive index. Magnetic susceptibility.
Properties relating to thermal stability	Enthalpy of formation. Temperature at half thermal decomposition. Char residue. Oxygen index.

표 3. Various Properties of Polycarbonate Using QSPR

Number Bromines	Brittle Fracture Stress (Mpa)	Thermal Conductivity (J/(Kms) ⁻¹)	Refract. Index	Surface Tension (dyn/cm)	T _g (K)	Half Decomp. (K)
none	123	0.193	1.587	38.9	416	671
1	110	0.189	1.607	40.3	421	665
2	100.6	0.186	1.625	41.4	426	662
3	93.1	0.184	1.641	42.4	464	659
4	86.3	0.181	1.655	43.2	499	658

보통의 RIS 이론은 용액, bulk와 melt 상태에서 고분자 사슬의 conformation에 의존하는 고분자의 물성과 관련된 고분자 사슬, 예를 들면 end-to-end distance, characteristic ratio, radius of gyration 등을 예측하기 위해 사용될 수 있다. 이 접근방법의 핵심은 고분자 사슬

의 자유도는 단지 torsion뿐이라는 가정이다. 주사슬의 결합은 불연속적인 회전상태 중에 하나를 선택한다는 가정에서 이루어진다. 즉 polyethylene의 경우 주사슬의 C-C 결합은 trans, gauche+, gauche- 중 하나에 존재한다. 그리고 먼 거리 상호작용(long range interaction)은 무시되고 인접한 부분들 사이의 상호작용만 고려한 방법이다. RIS 방법은 각 Rotatable Isomeric State에 대한 고분자 사슬의 분포 확률인 통계적인 가중치를 기반으로 하고 있다. RIS을 이용 고분자의 정확한 성질을 계산하기 위해서는 특정 고분자가 가지는 구조에 대한 통계적인 가중치가 있어야 하고, 없는 경우 이를 유도해내야 한다. 그러나 대상이 공중합체이거나 주사슬에 phenyl기를 가지고 있는 경우 각 conformation에 대한 통계적인 가중치를 얻어내기가 어렵다. 이런 어려움을 극복하기 위하여 MC방법을 사용하는 RMMC가 고안되었다. RMMC 과정을 설명하면 다음과 같다.

1. 고분자 사슬을 설정한다.
 2. 고분자 사슬에서 한 torsion을 무작위로 선정하고, -180에서 180의 torsion 값 중에서 무작위로 새로운 값을 선정한다.
 3. 이때의 고분자 구조의 에너지(E_{new})를 계산한다.
 4. E_{new} 가 먼저 얻은 구조의 에너지보다 안정하면 새로운 torsion 값을 유지하고, 불안정하면
 5. 0과 1사이의 random number, R 을 얻고, $\exp[-(E_{new}-E_{old})/kT]$ 가 R 보다 크면 새로운 torsion 값을 유지하고, 작으면 이전의 torsion 값으로 돌아간다.
- 이와 같은 과정을 반복하여 고분자 사슬이 평형상태에 도달할 때까지 수행한 다음 평형상태에서 일정구간의 계산을 통하여 얻어진 성질의 평균으로부터 여러 가지 고분자의 conformation이 관련되는 물성을 얻어낸다.

2.9 Mesoscale Simulation을 이용한 고분자의 상분리 계산

Mesoscale simulation은 부드럽게 응집된(soft-condensed)물질의 mesoscale구조를 예측하는 새로운 방법이다. 이것은 고분자의 블렌드, 블록 공중합체, 계면활성제의 응집(aggregation), 그리고 약물의 전달에서 나타나는 10에서 100 nm 크기의 여러 형태를 관찰할 수 있다. Mesoscale simulation에서 분자는 bead로 이루어진 사슬로써 표현된다. 즉, 고분자에서는 단량체(repeating unit) 하나 혹은 여러 개의 단량체가 하나의 bead로 묘사된다. 화학적인 분자정보는 bead component의 자체 확산상수(self-diffusion coefficient)와 Flory-Huggins 상호작용 매개변수, bead의 크기, 그리고 사슬의 길이 등을 포함한다. 이와 같은 계(system)의 simulation은 Langevin식에 의하여 묘사된다. 이와 같은 mesoscale simulation을 통해 얻어진 결과를 분석함으로써 oil/

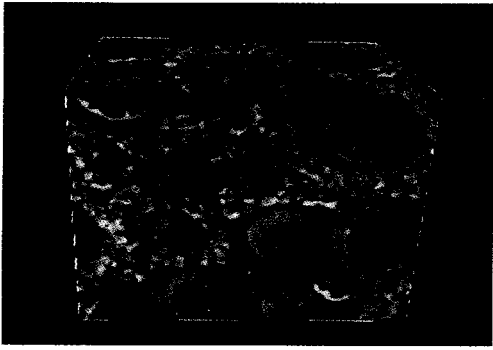


그림 12. Isodensity contour of oil/water/surfactant using mesoscale dynamics.

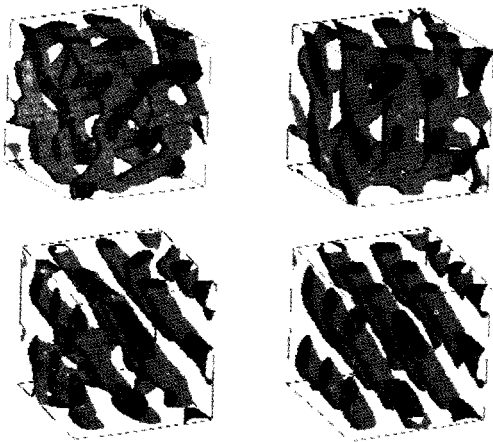


그림 13. The A3B7 surfactant morphology change using mesoscale dynamics.

water/surfactant의 혼합 계에서 각각의 밀도분포를 그림 12와 같이 예측할 수 있다.

또한 계면활성제, 블록 공중합체의 녹는 과정에 대하여 시간에 따르는 변화를 관찰할 수 있다. 그림 13은 A3B7 형태의 계면활성제의 녹는 과정을 mesoscale simulation을 이용하여 이들의 morphology의 변화과정을 모델링한 것이다.

Mesoscale simulation을 이용하면 공중합체의 상 분리, detergent에서의 critical process, reverse micelles, latex seed formation 등의 현상을 이해할 수 있다.

3. 결 론

위에서 설명한 응용사례들 이외에도 전도성 고분자의 전기적인 성질, 공중합체의 상분리현상에 대한 예측, latex seed formation, 여러 환경에서 다양한 물성을 가

질 수 있는 polysaccharides의 다양한 구조연구, enzyme/guar interaction과 같은 생체물질과 고분자가 혼합되는 경우의 연구, 금속표면과 고분자의 상호작용을 연구하는 방법, 통계적 방법을 이용하는 액정(liquid crystal)의 구조와 형성과정 연구, 고분자의 cohesion과 wetting 물성연구, miscibility에 미치는 분자량분포의 효과, Ziegler-Natta 촉매와 같은 고분자합성에 필요한 촉매의 구조연구와 새로운 촉매의 개발, 고분자의 IR, UV/vis, NMR 등 분광학적 연구 등에 응용되고 있으며 이외에도 많은 응용방법과 실예 등이 새로운 물성을 가지는 고분자 설계에 이용되거나 고분자의 여러 현상을 설명하는데 이용되고 있다.

컴퓨터를 이용한 고분자의 연구는 고분자가 대단히 큰 분자량을 가지는 물질이라는 문제가 가장 큰 걸림돌로 작용한다. 위에서 살펴본 바와 같이 분자량에 의한 영향이 중요하지 않은 경우가 있는 반면 분자량의 효과, 분자량의 크기분포가 물성의 예측과 계산에 중요한 역할을 하는 경우가 있다. 따라서 컴퓨터를 이용하여 고분자를 연구하기 위해서는 연구자가 얻고자 하는 물성에 대한 많은 고려가 필요하다고 볼 수 있다. 현재 고분자의 거대한 분자량을 컴퓨터로 모사하기 위한 다양한 노력들이 진행되고 있으며 많은 결과들이 발표되고 있다. 오늘날 고분자를 연구하는 사람들은 점점 더욱 복잡하고 다양하며 많은 기능을 가지고 다양한 요구를 충족하는 고분자를 만들기 위해서 노력하고 있다. 따라서 같은 고분자를 연구하는 사람도 관심이 있는 영역과 그에 따른 물성이 전혀 다르게 된다. 컴퓨터를 이용한 고분자설계방법은 물리적으로 많은 시간과 노력을 필요로 하는 실험적인 노력을 효과적으로 절감하는 이외에도 이러한 다양한 연구자들의 흥미를 충족시킬 수 있는 연구방법이 될 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. Ding, B. Williams and N. S. Murthy, *Society of Plastics Engineers ANTEC* (1994).
2. C. F. Fan and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, 266 (1992).
3. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, 1990.
4. D. W. van Krevelen, "Group Contribution Techniques for Correlating Polymer Properties with Chemical Structure", in "Computational Modeling of Polymers", J. Bicerano Ed., p. 55-123, Marcel Dekker, 1992.
5. R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
6. A. J. Hopfinger, *J. Polym. Sci., Part B*, **26**, 2007 (1988).
7. Jozef Bicerano, "Prediction of Polymer Properties", Marcel Dekker, New York, 1994.
8. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, 1969; Hanser, 1989. For a recent review, see J. D. Honeycutt, "Rotational isomeric state models and

- results", in Physical Properties of Polymers Handbook, J. E. Mark, Ed., AIP Press, 1996.
9. S. E. Bedford, K. Yu and A. H. Windle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1765 (1992).
 10. P. J. Flory and J. A. Semyler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3209 (1966).
 11. S. J. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **27**, 723 (1989).
 12. J. E. Mark and J. G. Curro, *J. Chem. Phys.*, **79**, 5705 (1983).
 13. J. D. Honeycutt, *Macromolecules*, **27**, 5377 (1994).
 14. J. G. E. M. Fraaije, B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, M. Postma, O. A. Evers, C. Hoffmann, P. Altevogt and G. Goldbeck-Wood, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4260 (1997).
 15. R. D. Groot and P.B. Warren, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4423 (1997).