

고분자 블렌드 전산모사의 최신 연구 동향

Recent Research Trends in Computer Simulation of the Polymer Blend

정소담 | Sohdam Jeong

Department of Chemical Engineering, Dong-eui University,
176, Eomgwang-ro, Busanjin-gu, Busan 47340, Korea
E-mail: sohdam@deu.ac.kr

1. 서론

오늘날 컴퓨터 시뮬레이션은 고분자 연구에 있어 실험 및 이론과 함께 구조, 역학 및 복잡한 물성 예측에 큰 기여를 하고 있다. 특히 CPU와 IT 기술의 현저한 발전으로, 원자 수준부터 거대 수준까지의 전산모사 규모에 이르기까지 고분자 재료에 대한 모델링과 시뮬레이션에 상당한 연구가 진행되어왔다.^{1,2} 일반적으로 고분자는 반복되는 단량체의 연결로 인해 고유한 내부의 미세 구조를 가지고 있으며, 이로 인해 다양한 길이와 시간 단위의 거동을 보인다. 특히 대규모 고분자 시스템은 단일 모델을 사용하여 모사할 때 상당한 계산 시간을 요구하기 때문에, 이러한 측면에서 원자 수준부터 μm 이상의 거대수준 간의 힘장을 이어주는 다중척도 전산모사는 고분자 재료의 기초적인 분자 현상에서부터 거시적 특성과 거동을 직접적으로 보여주는데 효과적이다.^{3,4} 그 중 원자를 거친 입자로 매핑하여 시스템을 단순화한 거친 입자 모델은 여러 성분이 혼합된 고분자 블렌드의 특성과 형태학을 이해하는데 많은 도움을 줄 수 있다. 최근 적절한 매핑 기술과 모델의 발전으로 고해상도 모델이나 실험에서 관찰되는 상분리, 결정 거동, 생물 분자, 자기 조립 등과 같은 복잡한 현상 등의 물리적 특성이 포착 가능하다.⁵⁻¹⁰ 특히 대부분의 고분자 블렌드는 상분리 거동을 보이기 때문에 열역학적 거동이나 계면 특성에 대한 이해는 고분자 블렌드 연구에서 중요한 역할을 한다. 그러나 부적절한 매개변수화 및 매핑 방법은 시뮬레이션 결과에 영향을 주어^{11,12} 엄밀한 열역학적 표현이나 실험값의 정확도를 떨어뜨릴 수 있으므로, 원자 수준의 세부 정보 손실로 인한 부정확성을 최소화하기 위해 각 시스템에 대해 적절하고 효과적인 거친 입자 모델과 전산모사 알고리즘을 채택하고 개발하는 것은 지속적인 과제 중 하나이다.

본 총설에서는 다중척도 전산모사를 통해 다양한 고분자 블렌드 시스템의 특성을 계산하고 예측하는 전산모사 및 관련 연구 동향을 소개한다. 먼저 고분자 블렌드의 상용성 이론과 다양한 시공간 규모에서의 고분자 특성 계산 방법론을 간략하게 다룬다. 이 방법론들을 통한 고분자 블렌드의 형태학과 유변학적 물성 등을 예측하는 다양한 연구 사례에 대해 소개하고, 계산 기반의 고분자 블렌드 연구의 미래 전망과 해결해야 할 과제를 다루며 마무리하고자 한다.

Author



정소담

2010-2013 울산과학기술원 화학공학/신소재공학 (학사)
2013-2016 울산과학기술원 화학공학 (석사)
2016-2019 울산과학기술원 화학공학 (박사)
2019-2022 LG화학기술연구원 중앙연구소 책임연구원
2022-현재 동의대학교 화학공학과 조교수

2. 본론

2.1 고분자 상용성(Polymer Miscibility)

고분자 블렌드의 상용성은 엔트로피와 엔탈피로 표현되는 깃스 자유에너지에 의해 이해되어져 왔다. 일반적으로 고분자와 같이 분자량이 높은 물질일수록 엔트로피의 기여도가 무시할 수 있는 수준의 값으로 작아지기 때문에, 상용성은 주로 엔탈피에 의해 영향을 받는다. Flory와 Huggins에¹³ 의해 도입된 lattice 모델에 따라, Flory-Huggins interaction parameter χ 는 혼합물 성분의 상호작용 에너지로 표현할 수 있으며, 특히 Hildebrand solubility parameter δ 로¹⁴ 아래 식과 같이 정의할 수 있다.

$$\chi = V_m / k T (\delta_A - \delta_B)^2$$

위 식은 A, B 물질의 혼합되는 정도는 각 물질의 solubility parameter 값의 차이로 결정된다는 것을 의미한다. 여기서 Hildebrand solubility parameter는 cohesive energy density로 산출 가능한데, 이것은 주변 분자로부터 단위 부피에 해당하는 분자를 제거하는데 필요한 에너지를 뜻한다. 반면 Hansen solubility parameter는¹⁵ 분산 힘, 극성 힘, 그리고 수소결합 힘에 의해 계산되는 지표로, Hildebrand solubility parameter의 확장된 표현이라고 볼 수 있다. 아래 표 1은 기존에 보고된 대표적인 고분자 물질에 대한 Hildebrand와 Hansen solubility parameter 값을 나타낸 것이다.

위 결과들은 다양한 고분자 블렌드 시스템의 혼합성과 관련하여 유용한 정보를 제공하지만, 특정 고분자 및 용매에 대해서는 앞서 설명한 solubility parameter 계산 접근 방식이 적합하지 않은 경우가 있다. 또한 농도나 온도에 따른 의존성을^{18,19} 나타내기 때문에, small angle X-ray scattering, differential scanning calorimetry나 gas chromatography 등의 여러 실험적 방식과 결합하여, 전산모사와 함께 상호보완한 χ parameter의 정확한 결과값을 계산하여, 심층적인 고분자 블렌드의 특성을

표 1. 대표적인 고분자 물질의 Hildebrand와 Hansen solubility parameter 값 비교^{16,17}

Polymer	Solubility parameter [(J/cm ³) ^{0.5}]	
	Hildebrand	Hansen
Polyethylene	15.76-17.99	20.5
Polypropylene	16.8-18.8	19.0
Polystyrene	18.6-19.8	22.69
Poly(methyl methacrylate)	19.0	22.6
Poly(vinyl acetate)	19.2 17.9	18.2 25.6

이해하는 것이 중요할 것으로 생각된다. 아래에서는 다양한 시공간 규모에서의 전산모사 기술과 다중척도 전산모사의 중요성에 대해 살펴보겠다.

2.2 다중척도 전산모사(Multiscale Computer Simulation)

최근에는 대규모 연산이 가능한 컴퓨팅 기술의 혁신과 다양한 알고리즘 및 인공지능 기술 발달로 인해 많은 분야에서 전산모사를 활용한 연구가 진행되고 있다. 특히 기존의 원자 단위의 미시적인(microscopic) 모델과 거시적인(macroscopic) 모델의 장점을 갖는 다중척도 전산모사의 중요성이 높아지고 있다. 일반적으로 시간과 길이 규모에 따라 전산모사 방법론은 크게 그림 1과 같이 4가지 영역으로 볼 수 있으며, 이는 각기 개별적인 이론에 기반한다.

먼저 양자역학에 의한 밀도범함수이론(density functional theory)이나 Ab-initio 방법론 등은 전자와 원자핵에너지를 Hamiltonian operator로 표현하여 슈뢰딩거 방정식을 풀어 분자구조, 반응 속도 상수 등을 계산하여 가장 작은 시공간 척도에서 재료 물성을 이해할 수 있다. 원자단위나 미시적인 현상을 다루는 분자동역학(molecular dynamics)은 뉴턴역학을 기반으로 고분자를 포함한 나노 물질의 구조적/동역학적 정보를 계산한다. 또한 통계역학을 바탕으로 확률적인 방법을 통해 configuration을 계산하는 몬테카를로(Monte Carlo) 시뮬레이션도 위 영역에 주로 해당된다. 소산입자역학(dissipative particle dynamics)와 브라운 동역학(Brownian dynamics) 등의 중규모(mesoscale)에서의 거동을 해석하는 거친 입자(coarse-grained) 시뮬레이션은 원자들을 하나의 입자로 grouping 또는 평균화하여 자유도를 감소시켜 큰 시공간 규모의 전산모사를 가능하게 하여, 계산 용량을 줄일 수 있는 장점이 있다. 특히 고분자는 내부구조를 갖는 단량체가 종합적으로 연결된 거대분자로, 고분자의 거시적인 물성은 단량체의 구조적인 특징보다는 중합도, 온도 등에 큰 영향을 받는다고 알려져있다. 점도(viscosity), 탄성계수(modulus), 완화시간(relaxation time)

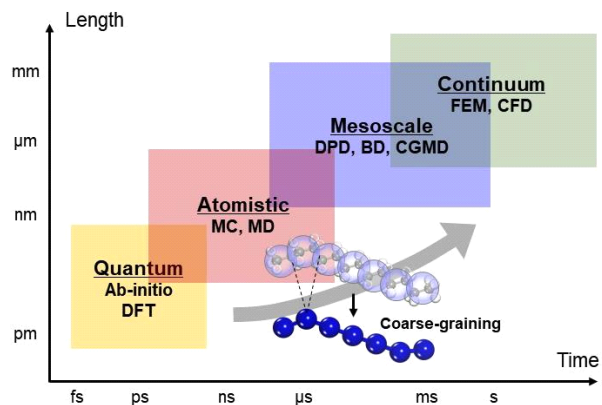


그림 1. 다양한 시공간적 규모에서의 전산모사 기술.

등의 많은 고분자 물성은 대체로 중합도와 스케일링(scaling) 관계로 설명되기 때문에, 이러한 측면에서 거친 입자 시뮬레이션을 통한 고분자의 거시적인 거동 분석은 앞서 소개한 미시적인 방법론에 비해 계산량이 적고 속도가 빨라 효과적이다. 하지만 고분자 내부구조 및 화학적 특성을 미시적인 관점에서 분석하고 계산한 결과를 바탕으로 거친 입자 모델링과 파라미터를 얻을 수 있다는 점과 고분자는 계층적인 시공간 규모에서의 정적/동역학적 해석이 필요하기 때문에 고분자 재료의 물성은 다중척도에서 접근하여야 한다. 각 시공간 규모의 전산모사 장점을 아우를 수 있는 다중척도 전산모사는 고분자 물성과 거동을 심도있게 이해하고, 기존 실험 결과와 부합하는지 살펴보고 보완할 수 있게 한다. 따라서 아래에서는 다중척도 전산모사 기술을 활용하여, 고분자 블렌드의 특성 예측 연구에 어떻게 활용되고 있는지 사례를 소개하겠다.

2.3 Morphology of the Polymer Blend

일반적으로 고분자 블렌드는 쉽게 혼합되어 균일한(miscible) 혼합물을 형성하기 어렵다고 보고되어왔다. 따라서 고분자 블렌드의 모폴로지(morphology)는 상분리된(phase-separated) 혼합물의 물성에 기여하므로, 모폴로지와 물성 간의 관계 규명과 전산모사를 통한 고분자 블렌드의 모폴로지 예측이 이 분야의 핵심(key)이 될 것이다. 고분자 블렌드의 상용성은 앞서 언급한 것처럼 주로 엔탈피와 χ parameter에 의해 설명될 수 있다. 실험적으로 Lee *et al.*²⁰ 의하면 differential scanning calorimetry를 통해 polystyrene-polybutadiene 혼합물의 상용성을 계산하고, 나아가 다양한 분자량과 조성에 대해 χ parameter를 산출하였다. 또한 Roe *et al.*²¹ light scattering 측정을 통해 온도 등의 다양한 조건 아래 polystyrene-polybutadiene 혼합물의 상용성을 계산하였다. 그 외에도 Li *et al.*이 실시한 연구에 따르면²² 고밀도폴리에틸렌과 다양한 블록공중합체 간의 상용성을 계면장력(interfacial tension)에 따라 분석하였으며, 고분자 블렌드 내 계면 특성과 모폴로지는 혼합물의 경계면 형성 구조에 따라 상용성이 달라진다는 것을 Taguet *et al.*²³ 의해서도 실험적으로 밝혀내었다. 일반적으로 이와 같이 실험적 접근 방식을 통한 고분자 블렌드 상용성 측정은 매우 복잡하기

때문에, 많은 그룹에서는 반경험적(semi-empirical) 접근 방식이나 전산모사를 기반으로 고분자 블렌드의 모폴로지와 상용성의 매개변수를 규명해오고 있다. 일례로 Estridge와 Jayaraman은²⁴ 잘 섞이지 않는 A-B 혼합물에 A-B 블록 공중합체가 graft된 입자(DBCGPs)를 첨가하여 거친 입자 시뮬레이션을 통해 A-B 간의 계면물성을 예측하려는 시도를 하였다(그림 2).

각 고분자는 Weeks-Chandler-Andersen(WCA) 및 6-12 Lennard-Jones(LJ) 퍼텐셜로 구성된 bead-spring 모델로 구성되었으며, DBCGP가 고분자 A와 B 혼합물 내에서 효과적인 상용화제 역할을 한다는 것을 규명하였다. 위 그룹은 혼합물 계면에서의 DBCGP의 분포, 탈착 에너지 및 계면 장력 등의 물성을 계산하여 일반적인 A-B 블록공중합체의 첨가보다 효과적으로 상용성을 개선시킬 수 있음을 보여주었다. 또한 Luo와 Jiang이 보고한 연구에²⁵ 따르면 원자규모에서의 분자동역학과 소신입자역학 방법론을 통해 poly(ethylene oxide)(PEO)와 poly(vinyl chloride)(PVC) 혼합물 간의 상용성을 조사하였다. Cohesive energy density와 radial distribution function 계산을 통해 다양한 조성에 따른 Flory-Huggins interaction parameter를 산출하였다(그림 3).

그에 따라 혼합물의 상분리 현상이 혼합물 내의 수소결합과 관련 있고 이는 블렌드의 모폴로지에 영향을 준다는 내용을 뒷받침하였다. 그 외에도 Spyriouni와 Vergelati는²⁶ polyamide, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate) 혼합물에 대해 중규모 수준의 분자 전산모사를 수행하여 혼합물의 거동과 상분리 현상을 장시간에 대해 관찰하였고, 수소결합 정도가 고분자 블렌드의 상용성과 연관성이 있음을 보여주었다. 이처럼 고분자 블렌드의 모폴로지 연구에 있어, 원자 수준의 전산모사 수행을 통해 얻은 매개변수를 거시적인 수준의 전산모사 모델에 적용하면 고분자 블렌드의 모폴로지와 상용성 등에 대해 종합적인 정보와 심오한 이해를 도출할 수 있다는 점은 분명하다.

2.4 Rheological Properties of the Polymer Blend

일반적으로 고분자 블렌드의 유변학적 특성을 정량화하는 것은 다상(multiphase)의 복잡한 점탄성(viscoelasticity)과

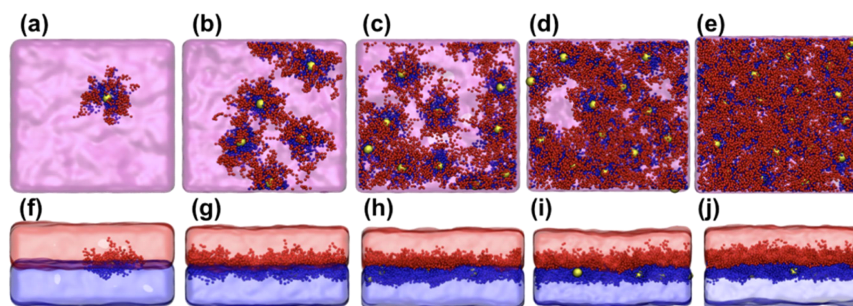


그림 2. 다양한 DBCGP 부피 분율(7.3×10^{-4} - 1.4×10^{-2})에 따른 고분자 블렌드 계면 구조의 상단(a-e)과 측면(f-j) snapshot.²⁴

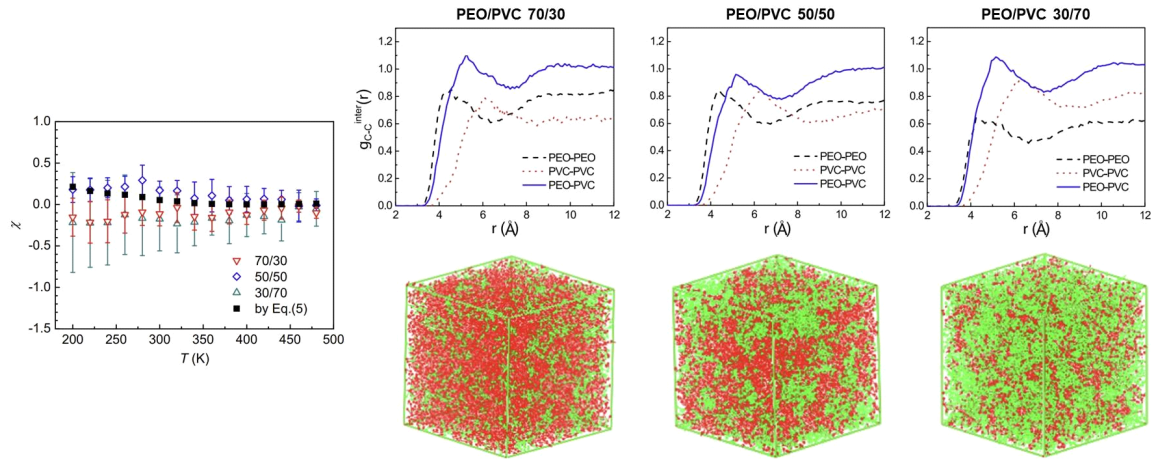


그림 3. PEO-PVC 블렌드의 Flory-Huggins interaction parameter와 성분비에 따른 radial distribution function 및 해당 블렌드 시스템 구조.²⁵

비선형(nonlinear) 효과로 인하여 쉽지 않다. 혼합물의 구조와 성분 간의 상호작용은 유변학적 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다. 특히 고분자 블렌드 내 혼합물의 성분 비율은 탄성, 점도 및 흐름 거동에 큰 영향을 미친다고 알려져있다. 나아가 서로 다른 상(phase) 간의 network 형성은 유변학적 물성에 눈에 띄는 기여를 할 수 있기 때문에 고분자 블렌드의 유변학적 특성은 단일 고분자와는 다르게 블렌드 모폴로지에 따라 제어될 수 있다. Hamad *et al.*은²⁷ poly(lactic acid) (PLA)-polystyrene (PS) 블렌드의 유변학적/기계적 특성을 다양한 성분 비율에 따라 조사하였다. 여기서 PLA-PS 블렌드의 shear thinning 거동이 관찰되었으며, 조성에 따라 블렌드의 점도가 블렌드 내 성분의 분자구조에 의한 것임을 확인하였다. 또한 Huang *et al.*에²⁸ 따르면 혼합 조성과 변형 이력(deform history)에 따라 고분자 블렌드의 상 거동을 조절할 수 있다는 것을 밝혀내었다. 이것은 Peng *et al.*가²⁹ 잘 혼합된 블렌드와 상분리된 블렌드에 대해 분자동역학 전산모사를 수행한 연구와 유사하다. 그들에 따르면, 블렌드 내 성분의 특성이 시스템의 확산과 storage modulus에 미치는 영향을 명확히 보여주었으며 (그림 4) stiff한 특성의 고분자가 soft한 특성의 고분자 역할을 늦추어, 혼합물의 storage modulus의 거동을 결정한다는 것을 밝혀내었다.

또한 Huang과 Hua는³⁰ Nylon 6-elastomer(ACM) 블렌드에 대해 중규모 시뮬레이션을 수행하여, 블렌드 형태에 따른 유동이력(flow history)을 규명하고, stress relaxation과 topological 특성을 계산하여, 유동 아래 블렌드의 형태와 유변학적 관계에 대해 자세한 정보를 제공하였다. 이외에도 외부 힘장에 따른 고분자 블렌드의 변형을 전산모사 하기위해 다중척도 전산모사를 활용하여 고분자 블렌드의 유변학적 특성을 탐구하려는 많은 연구들이 진행되어왔다.^{28,30,31} 특히 고분자 블렌드의 유변학적 특성은 entanglement 또는 동적 거동과 크게 관련되어 있다. O'Connor *et al.*은³² 그림 5에 나타난

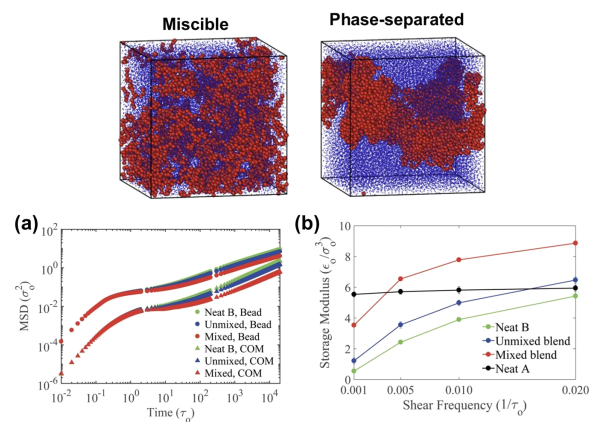


그림 4. 혼합성 정도가 다른 블렌드에 대한 (a) mean square displacement과 (b) storage modulus 결과.²⁹

것과 같이 다양한 분율을 갖는 고리형과 선형 고분자 블렌드의 entanglement topology와 비선형 유변학에 관한 연구를 수행하였다.

Primitive path analysis를 기반으로 저자는 블렌드 내 threading과 entanglement를 정량화하였고, 그것을 통해 유변학적 특성을 검증하였다. 주목할만한 점은 그림 5b에서 볼 수 있듯이 특정 고리형 고분자 분율에 대해 external stress overshoot가 관찰되었고, 그들은 이것이 고리형 고분자의 과도한 신장과 반동에 의한 것임을 입증하였다. 이와 같은 사례에서 다중척도 전산모사는 외부 힘장 아래 고분자 블렌드의 형태를 비선형 유변학적 물성과 연관지어 설명할 수 있는 중요한 역할을 할 수 있다.

3. 결론

본 총설에서는 다중척도 전산모사를 활용한 고분자 블렌드의 특성 규명 연구 동향을 소개하기 위해, 고분자 블렌드 이론,

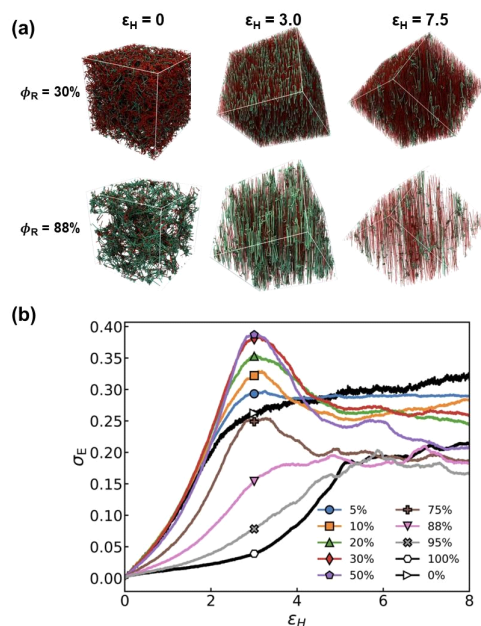


그림 5. (a) 고리형 고분자의 다양한 부피 분율에 따른 선형 및 고리형 고분자 블렌드의 primitive path chain topology, (b) Startup extensional flow 하 블렌드 및 단일 고분자의 응력 거동.³²

전산모사 방법론 및 실제 연구 사례들을 소개하였다. 일반적으로 대부분의 고분자 블렌드는 혼화성이 좋지 않기 때문에 혼화성이 고분자 블렌드의 물성을 결정하게 된다. 특히 고분자의 미시적, 거시적 특성에 따라 상용성이 나타나므로 다양한 시공간적 규모에서 전산모사를 활용하여 고분자 블렌드의 구조적/동적 특성을 조사할 필요가 있다. 여러가지 연구 사례에서 확인할 수 있듯이, 전산모사 결과는 실험 결과와 성공적으로 일치하며 실험 방법을 효과적으로 상호보완해주는 역할을 수행 중임을 알 수 있다. 그렇기에 컴퓨터 성능 및 알고리즘의 급격한 발달은 앞으로 전산모사를 활용한 고분자 블렌드 연구를 촉진시키고, 고분자 블렌드에 대한 우리의 이해를 보다 향상시킬 수 있을 것이다. 그러나 여전히 3성분, 4성분 이상의 다상의 고분자 블렌드나 결정이 포함된 복잡한 고분자 블렌드를 모델링하고 전산모사를 수행하기 위한 퍼텐셜이나 매개변수 개발과 선택에는 어려움이 있다. 따라서 보다 복잡한 블렌드 계의 특성을 예측하고 개발하는데 많은 노력을 기울이고, 다중척도 전산모사를 활용한 고분자 물성 연구에 대해 꾸준한 관심을 가져야 할 것이다.

참고문헌

1. A. Karatrantos, N. Clarke, and M. Kröger, *Polym. Rev.*, **56**, 385 (2016).
2. J. Zhao, L. Wu, C. Zhan, Q. Shao, Z. Guo, and L. Zhang, *Polymer*, **133**, 272 (2017).
3. G. Milano and F. Müller-Plathe, *J. Phys. Chem. B*, **39**, 18609 (2005).
4. A. Gooneie, S. Schuschnigg, and C. Holzer, *Polymers*, **9**, 16 (2017).
5. S. Ahmad, S. K. Das, and S. Puri, *Phys. Rev. E*, **82**, 040107 (2010).
6. R. S. Graham and P. D. Olmsted, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 115702 (2009).
7. S. Riniker, J. R. Allison, and W. F. Gunsteren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12423 (2012).
8. S. Kmiecik, D. Gront, M. Kolinski, L. Wieteska, A. E. Dawid, and A. Kolinski, *Chem. Rev.*, **116**, 7898 (2016).
9. K. N. Schwarz, T. W. Kee, and D. M. Huang, *Nanoscale*, **5**, 2017 (2013).
10. G. Srinivas, D. E. Discher, and M. L. Klein, *Nat. Mater.*, **3**, 638 (2004).
11. A. F. Jakobsen, O. G. Mouritsen, and G. Besold, *J. Chem. Phys.*, **122**, 204901 (2005).
12. I. V. Pivkin and G. E. Karniadakis, *J. Chem. Phys.*, **124**, 184101 (2006).
13. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953.
14. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of Non-Electrolytes*, Prentice-Hall, New York, 1950.
15. C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
16. J. Zhu, R. Balieu, and H. Wan, *Road Mat. Pavement Des.*, **22**, 757 (2021).
17. T. Lindvig, M. Michelsen, and G. Kontogeorgis, *Fluid Phase Equil.*, **203**, 247 (2002).
18. M. Tambasco, J. E. G. Lipson, and J. S. Higgins, *Macromolecules*, **39**, 4860 (2006).
19. P. Knychala, K. Timachova, M. Banaszak, and N. P. Balsara, *Macromolecules*, **50**, 3051 (2017).
20. H. S. Lee, W. N. Kim, and C. M. Burns, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1301 (1997).
21. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromolecules*, **13**, 1221 (1980).
22. J. Li, P. L. Ma, and B. D. Favis, *Macromolecules*, **35**, 2005 (2002).
23. A. Taguet, M. A. Huneault, and B. D. Favis, *Polymer*, **50**, 5733 (2009).
24. C. E. Estridge and A. Jayaraman, *ACS Macro Lett.*, **4**, 155 (2015).
25. Z. Luo and J. Jiang, *Polymer*, **51**, 291 (2010).
26. T. Spyriouni and C. Vergelati, *Macromolecules*, **34**, 5306 (2001).
27. K. Hamad, M. Kaseem, and F. Deri, *Polym. Bull.*, **65**, 509 (2010).
28. L. H. Huang, C. H. Wu, C. C. Hua, and T. J. Huang, *Polymer*, **193**, 122366 (2020).
29. W. Peng, R. Ranganathan, P. Keblinski, and R. Ozisik, *Macromolecules*, **50**, 6293 (2017).
30. L. H. Huang and C. C. Hua, *Macromolecules*, **55**, 7353 (2022).
31. J. Wang, C. Cao, X. Chen, X. Ren, D. Yu, and X. Chen, *Polymer*, **169**, 36 (2019).
32. T. C. O'Connor, T. Ge, and G. S. Grest, *J. Rheol.*, **66**, 49 (2022).