

고분자의 물성 예측 및 제어

고분자 합성 및 물성관련 분야에 종사하는 연구자들은 고분자의 물성예측, 분자디자인 및 예상된 물성에 따른 고분자의 컴퓨터 합성에 관심이 많을 것이다. 고분자의 물성에 대한 예측은 Van Krevelen(1972)의 67개 group contribution에 의한 방법이 사용되어 왔으나 각종 물성의 정밀도 부족 및 적용 고분자물질(공중합체, 망상고분자 등)의 한계 등으로 인해 그 적용범위가 제한적이었다. 최근에 정립된 Andrey A. Askadskii (1996)가 제안한 15개 원소의 Van der Waals 부피로서 고분자의 물성을 예측하는 방법에 대해 소개하고자 한다. 표 1에 Van Krevelen 및 Bicerano(1996)의 예측방법과 Askadskii 접근방법을 상호비교하여 나타내었다.

Askadskii의 고분자 물성 예측방법은 서술할 몇가지 대별되는 특징을 가지고 있다. 첫째, 계산 정밀도가 높다. Van Krevelen방법은 “group contribution”에 기초를 두고 있기 때문에 67개의 group을 함유하는 고분자만의 물성을 예측할 수 있고 새로운 group을 가진 고분자의 물성 예측은 불가능하다. 반면에 Askadskii와 Bicerano방법은 “atomic technique”을 사용하여 신물질의 물성예측에서 탁월한 정밀도를 나타낸다. 둘째, 도출된 결과의 차이점이 크다. Van Krevelen방법은 분자간 인력(dipole-dipole 인력, 수소결합 등)의 특성을 반영할 수 있기 때문에 정량적이나 “additive technique”에 기초를 두고 있다. Bicerano방법은 9개 원소의 Van der Waals 부피 및 -OH, -NHCO-, -COOH기의 수로 특성화된 “correlation relationship set”에 기초를 두기 때문에 복잡하다. 한편, Askadskii의 접근법은 “atomic increment set” 및 실험적 parameter의 수를 작게 사용하기 때문에 고분자 물성의 계산이 간편하다. 셋째, Askadskii 및 Bicerano의 접근법은 고분자 물성 예측 및 계산에서 제한이 없는 강력한 “Prediction Power”를 발휘한다. 넷째, Askadskii의 방법은 다른 예측방법에서는 불가능했던 각종 공중합체, 망상고분자 및 고분자-용매와 고분자-고분자의 계면장력 등의 특성을 계산할 수 있다.

이상에서 서술한 바와 같이 “Askadskii’s Method”는 고분자 물성의 예측, 제어, 계산에서 탁월한 효과를 발휘함으로써 향후 고분자 합성 및 물성연구 분야에 지대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 참고로 Askadskii 접근법에 관련된 인터넷 사이트는 <http://www.millionzillion.com>, <http://www.mdli.com>, <http://www.chems.co.kr>이 있다.

〈경일대학교 공업화학과 이석기〉

1. Method for Prediction of Polymer Properties

Items for comparison	Van Krevelen	Biscerano	Askadskii
Method	any polymer composed of the 67 groups: methylene, ethene, ester, paraxylene, urethane, anhydride, urea, amide, sulfide etc.	any polymer with a repeat unit composed of 9 elements: C, H, N, O, Si, S, F, Cl, Br	any polymer with a repeat unit composed of 15 elements: C, H, N, O, Si, S, F, Cl, Br, P, I, Sn, As, Pb, B
Topology	linear chain homopolymers and random copolymers	unoriented, amorphous, atactic, linear chain homo-, alternating or random copolymers	network polymers as well as linear chain polymers and alternating or random copolymers containing up to 9 components
Thermophysical Properties			
density	rubbery, crystalline, glassy	yes	rubbery, crystalline, glassy phases
coefficient of thermal expansion	yes	yes	yes
glass transition temperature	yes	yes	yes
thermal degradation	T at half thermal degradation	T at half thermal degradation	T at onset of extensive degradation
melting temperature	crystalline melt transition	no	yes
degree of crystallinity	yes	yes	no
heat capacity at constant volume	yes	no	yes
cohesive energy	yes	yes	yes
thermal conductivity	no	yes	no
Van der Waals volume	no	no	yes
energy of dispersion	no	no	yes
energy of dipole-dipole interaction	no	no	yes
energy of hydrogen bond	no	no	yes
interface tension for polymer-solvent	no	no	yes
interface tension for polymer-polymer	no	no	yes
prediction of solubility of polymers in organic solvents	no	no	yes
prediction of miscibility of polymers	no	no	yes
Mechanical Properties			
bulk modulus	yes	yes	no
Poisson's ratio	yes	yes	no
shear modulus	amorphous or semicrystalline	yes	no
tensile modulus	amorphous or semicrystalline	yes	no
modulus of elasticity in rubber-like region	no	no	yes
equilibrium rubbery modulus for polymer networks	no	no	yes
hardness	yes	no	no
brittle fracture	no	yes	no
Gas permeability	N ₂ , O ₂ , He, CO ₂ , CO, CH ₄ , H ₂ O	N ₂ (50%), O ₂ (50%), CO ₂ (50%)	N ₂ , O ₂ , CO ₂
Electromagnetic properties			
index of refraction	yes	yes	yes
dielectric constant	yes	yes	yes
volume resistivity	yes	yes	no
stress optical coefficient	no	no	yes
molar refraction	no	no	yes
molar polarizability	no	no	yes
Organic Liquids	no	no	prediction of physical properties for low molecular weight organic liquids
Documentation	Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure(1990)	Prediction of Polymer Properties(1996)	Physical Properties of Polymers: Prediction and Control(1996)