

적층 가공에서 적용 가능한 PLA-PEG 복합재료의 MD Simulation

함승희 · 전영준*,†

육군사관학교 물리·화학과, *육군사관학교 토목·환경학과
(2023년 3월 21일 접수, 2023년 4월 27일 수정, 2023년 4월 28일 채택)

MD Simulation of PLA-PEG Composites for Additive Manufacturing

Songhee Ham and Youngjoon Jeon*,†

Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea

*Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea

(Received March 21, 2023; Revised April 27, 2023; Accepted April 28, 2023)

초 록

폴리젯산(poly-lactic acid, PLA)은 옥수수 분말이나 sugar beets와 같은 천연 재료로부터 얻어지는 생분해성 및 생체적 합성을 가진 친환경적인 재료로 각광받고 있으며, 특히 적층가공에서 흔히 사용되는 석유로부터 추출된 ABS (acrylonitrile butadiene styrene)의 대체재로 주목받고 있다. 그러나, PLA의 유리 전이 온도는 60 °C로 비교적 낮아 열 저항성이 떨어질 뿐만 아니라 PLA는 취성이 강해 충격이 가해졌을 때 부서지는 현상이 발생한다는 단점이 있다. 따라서 PLA의 결정화도 및 연성을 증가시켜 단점을 보완하기 위해 젯산에 조핵제 또는 가소제 등을 첨가하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. PEG (polyethylene glycol)은 PLA 사슬에 유동성을 주기 위해 가장 많이 연구된 가소제이나, PLA와 혼합되었을 때 자체적인 결정화가 진행되어 상온에서도 혼합물이 불안정해지며 상분리가 일어나게 된다. 따라서 PLA-PEG의 최적의 혼합 비율을 찾는 것이 필수적이다. 이번 연구에서는 가소제인 PEG를 첨가하였을 때 예측되는 두 물질 간의 혼합도를 Materials Studio 프로그램의 Molecular Dynamics를 이용하여 분석하였다. 특히, 젯산과 PEG의 함량 변화에 따른 혼합도와 젯산의 거울상 이성질체인 L-lactic acid 및 D-lactic acid의 함량에 따른 혼합도를 거시적인 관점에서 예측하였다.

Abstract

Poly-lactic acid (PLA) is the most promising polymer in additive manufacturing as an alternative to acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Since it is produced from renewable resources such as corn starch and sugar beets, it is also biocompatible and biodegradable. However, PLA has a couple of issues that limit its use. First, it has a comparatively low glass transition temperature of around 60 °C, such that it exhibits low thermal resistance. Second, PLA has low impact strength because it is brittle. Due to these problems, scientists have found methods to improve the crystallinity and ductility of PLA. Polyethylene glycol (PEG) is one of the most studied plasticizers for PLA to give it chain mobility. However, the blend of PLA and PEG becomes unstable, and phase separation occurs even at room temperature as PEG is self-crystallized. Thus, it is necessary to investigate the optimal mixing ratio of PLA-PEG at the molecular scale. In this study, molecular dynamics will be conducted with various ratios of L-type PLA (PLLA) or DL-type PLA-PEG (PDLA-PEG) systems by using BIOVIA Materials Studio.

Keywords: Additive manufacturing, Poly-lactic acid, Polyethylene glycol, Molecular dynamics, Materials Studio

1. 연구배경 및 목적

부품을 절삭 가공하고 여러 부품들을 조립하여 완성품을 만들었던 기존의 전통적인 제조 방식을 넘어서 4차 산업혁명 시대에서는 적층

가공(additive manufacturing, AM)을 이용하여 단 한 번의 공정만으로 3차원 입체구조의 완성품을 생산하게 됨에 따라 3D 프린팅(3D printing)은 AI, IoT 등과 함께 차세대 기술로 주목받고 있다[1].

3D 프린팅이란 컴퓨터로 디자인 된 도면 데이터를 바탕으로 소재를 적층(쌓음)하여 3차원적으로 물체를 제조하는 기술이며[1], 금속, 세라믹 등 다양한 재료에 대해서 압출, 분사 등 여러 가지 방법을 적용하여 제작할 수 있다. 3D 프린팅의 주요 활용처는 자동차 또는 스마트기기 등의 완성품을 위한 조립용 부품, 바이오·의료 계열에서 사용되는 의족과 인공장기 등의 의료용 제품, 일회용 수저 등의 생활용품 등이 있으며, 특히 그 중에서도 플라스틱(또는 폴리머, polymer)을

† Corresponding Author: Korea Military Academy
Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Seoul 01805,
Republic of Korea
Tel: +82-2-2197-2955 e-mail: bom405304@kma.ac.kr

활용한 기술의 개발이 많은 주목을 받아왔다[1].

3D 프린팅 기법으로 가장 보편적으로 사용되는 fused filament fabrication (FFF) 또는 fused deposition modeling (FDM)은 필라멘트화한 플라스틱 또는 금속을 고온의 노즐(nozzle)에서 용융시킨 후 강한 압력을 가하여 구멍으로부터 압출하여 층을 쌓아가며 물건을 제조하는 방법이다[2]. 200 °C 이상의 노즐로부터 용융된 원료를 80~100 °C로 유지된 printing bed (heating bed) 위에 선을 그리듯이 쌓는데, 노즐로부터 소재가 빠져나올 때부터 상온에 노출됨으로 인해 재료의 온도가 급격히 낮아지는 과냉각(super cooling) 현상이 발생하기 때문에 프린팅 공정 이후 층(layer) 간의 접착상태(bonding) 및 공정 후 제품의 강도가 유지되는지 여부가 재료를 선택할 때 중요한 고려사항이 된다.

지금까지 3D 프린팅에서 가장 많이 사용된 플라스틱 재료는 acrylonitrile butadiene styrene (ABS) 이다. ABS는 아크릴로니이트릴, 부타디엔, 스타린을 일정한 비율로 합성한 것으로, 원료를 쉽게 구할 수 있고 비교적 합성 방법도 까다롭지 않아 합리적인 가격으로 재료를 구할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, ABS를 이용하여 프린팅을 할 때 미세 분진 및 유해 가스의 생성, 자연에서 분해되지 않는 비분해성 등의 단점이 있고[3], 탄소 배출 저감을 위해 화석연료가 아닌 친환경 재료를 사용하는 것이 사회적인 흐름이 되어가고 있는 만큼 기존의 원유 기반의 소재를 대체할 수 있는 물질을 찾아 기술을 개발하는 것이 필요해졌다.

현재까지 가장 많이 연구된 친환경 플라스틱 소재는 Poly-lactic acid (PLA)이다. PLA는 거울상 이성질체인 L-lactic acid와 D-lactic acid로 구성된 지방족의 열가소성 폴리에스테르로, 옥수수 분말 또는 사탕무 등의 천연 물질로부터 생성되며 생체적합성과 생분해성이 뛰어나고 분해된 후에는 자연 퇴비로 사용할 수 있는 재생 가능한 재료 중 하나이다[4]. 뿐만 아니라, PLA는 ABS에 비해서 프린팅 시 유해물질 발생이 적으며, 투명도가 높고 비용이 저렴할 뿐만 아니라 ABS에 비해 강도도 높다는 장점이 있다[3,4]. 이러한 특징들로 인해 PLA는 차세대 3D 프린팅 재료로서 뿐만 아니라 화석연료 기반의 플라스틱의 대체재로서도 각광받아 왔다.

하지만, PLA를 3D 프린팅 공정에 적용하기 위해서는 극복해야 하는 문제점이 있다. 첫 번째로, PLA의 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)는 약 60 °C로 비슷한 종류의 폴리에스테르에 비해서 낮은 편에 속한다는 점이다. 즉, 열 저항성(thermal resistance)이 낮기 때문에 적은 수준의 온도 변화에도 쉽게 강도가 낮아지거나 제품에 변형이 생길 수 있다[4]. 따라서, 이 문제를 극복하기 위해서 PLA의 결정화(crystallization) 비율을 최대한 상승시켜 강도를 높여야 하는데, 일반적으로 2차 핵형성(secondary or heterogeneous nucleation)에 의한 결정화도 증가 방법을 주로 사용함에 따라 구립(spherulite) 형성을 용이하게 하는 핵(seed)의 개수를 증가시킬 수 있는 조핵제(nucleating agent, additive)를 첨가한다[4].

두 번째로, PLA는 취성(brittleness)이 높아 힘이 가해졌을 때 부러지는 현상이 발생한다는 점이다. 즉, 충격강도가 약하다는 것인데 이는 PLA의 활용 분야를 확장하는데 있어서 큰 제한사항으로 작용한다[3]. 이를 보완하기 위해 폴리머 사슬에 유동성(chain mobility)을 증가시켜 연성을 높이는 방법으로 PLA에 가소제(plasticizer)를 첨가한다[4]. 가소제는 PLA의 온도를 높여줌에 따라 사슬간의 인력이 약해졌을 때 사슬 사이에 위치하여 복합물질의 전반적인 유동성을 높여주는 역할을 하는데, 연성의 증가뿐만 아니라 PLA의 결정화도에도 영향을 미친다[4].

가소제는 일반적으로 분자량이 적고 유리 전이 온도가 매우 낮아서

PLA에 첨가되었을 때 PLA의 유리 전이 온도 뿐만 아니라 결정화 온도, 용접 및 평형 용접 등을 낮추는 결과를 초래하게 되는데 이는 PLA의 낮은 열 저항성을 극복하기 위해 결정화도를 높이려는 노력에 대한 복합적인 영향을 미칠 수 있다[4].

가소제 첨가 시 용접이 낮아짐으로 인해 결정화와 1차 핵형성(primary nucleation) 과정의 원동력인 degree of undercooling ($T_m^0 - T_c$)이 줄어들어 결정화도 향상에 부정적인 영향을 미친다. 하지만 T_g 또한 낮아지면서 결정화가 가능한 온도의 범위가 낮아짐에 따라 무정형(amorphous) 상태의 폴리머 사슬이 낮은 온도에서도 움직일 수 있는 여건을 조성하게 된다. 따라서 1차 및 2차 핵형성 시간을 단축함으로써 구립 성장 속도(spherulite growth rate)를 높일 수 있게 되는 긍정적인 영향 또한 존재하기 때문에 상반되는 영향력이 상호 보완될 수 있다. 따라서, PLA에 가소제만을 단독으로 사용할 수도 있지만 최종 생산품의 용도에 따라서 조핵제 등 다른 물질을 함께 사용하는 것이 PLA의 결정화도 증가에 효과적일 수 있다[4].

먼저 PLA의 결정화도를 증가시키기 위한 방법으로 가장 많이 연구된 조핵제는 talc (talcum, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$)이며, 새로운 조핵제의 효과를 비교할 때 기준이 되는 물질로도 많이 사용된다[4]. 6%의 Talc를 사용하였을 때 핵 형성 밀도(nucleation density)가 약 500배 증가함에 따라 최적의 결정화 온도(optimum crystallization temperature)에서의 결정화 half time (crystallization half time)이 약 7배 감소했다는 Kolstad[5]의 연구결과와 같이 Talc에 의한 핵 형성 효과와 결정화도의 증가는 다양한 방법으로 입증되었다.

다음으로, PLA의 연성을 증가시키기 위한 가소제로 가장 많이 연구된 물질은 polyethylene glycol (PEG)이다[4]. PEG는 유리 전이 온도가 -66 °C로 PLA와 같이 생체적합도가 높고 비교적 쉽게 합성이 가능하며, PEG와 같은 저분자 폴리머를 사용하였을 때 생산 단가가 절감될 뿐만 아니라 사슬 유동성을 증가시키는 목표 효과를 달성하는 측면에서도 효과적이다. 하지만, PEG와 PLA가 섞였을 때 시간이 지남에 따라 혼합물이 불안정해지고, 심지어 상온에서도 PEG 자체의 결정화가 진행됨에 따라 점진적으로 상 분리(phase separation) 현상이 발생한다는 문제점이 있다[6]. 따라서, 시뮬레이션을 통하여 물질 간의 혼화도를 사전에 예측하는 것은 연구 수행에 있어 중요한 지표가 될 수 있다.

Takhulee 등[6]은 DPD (dissipative particle dynamics) 기법을 이용하여 PLA와 PEG 혼합물(blend)의 혼화도(miscibility)를 분석하였다. DPD는 Hoogerbrugge와 Koelman에 의해서 도입된 분자 시뮬레이션 방법 중 하나로 수 개의 원자나 반복 단위(repeating unit)를 구슬화하기 때문에 사슬 길이가 길거나 장시간의 변화를 탐구하는 경우에 효과적인 방법이다[6]. 해당 연구에서는 PLA와 PEG의 반복 단위를 각각 30, 50으로 설정하고 최종적으로 298 K에서의 두 물질간의 혼화성을 비교하였을 때, PLA:PEG가 80:20인 경우 가장 혼화도가 높으며 비율이 70:30인 경우까지 혼화가 가능하다는 결론이 도출되었다[6]. 하지만 PLA를 형성하는 과정에 있어서 L-lactic acid만을 사용하였는지, 또는 D-lactic acid를 혼합했다면 그 비율은 무엇인지 등의 정보가 부족하여 차후 관련 실험을 진행하기에는 아쉬운 부분이 있다.

따라서 이번 연구에서는 분자 시뮬레이션 프로그램 중 하나인 Materials Studio[7]를 이용하여 분자량이 낮은 PLA와 PEG를 형성한 후 각각의 비율에 따른 혼화도를 예측하고, 간소화된 시뮬레이션 절차를 적용하여 25 °C에서 복합물질의 상이 분리되지 않는 최적의 PLA-PEG 비율을 찾고자 한다. 이때, PLA는 L형 유닛으로만 구성된 PLLA와 D형 유닛이 혼합된 PDLA로 구분하였으며 시뮬레이션은

BIOVIA에서 제공하는 표준 절차[8]를 적용하였다.

2. 실험

2.1. 분자 시뮬레이션(molecular simulation)

분자 또는 미세 입자들의 행동을 분석하여 분자 단위에서의 물리적인 현상을 탐구하거나 새로운 기능의 물질들을 탐구하기 위한 연구의 분야로, 특히 실험적으로 접근이 제한되거나 획득하기 어려운 숨겨진 메커니즘을 분자 단위에서 보여줄 수 있으며 하위 분류로는 Monte Carlo (MC)와 분자 동역학(molecular dynamics, MD)이 있다[9].

MC는 열역학적 평형상태에서의 현상을 분석하는데 용이하나 역학적인 현상 자체를 탐구하는 것은 적절하지 않지만, MD는 열역학적 평형 뿐만 아니라 비평형 상태에 놓여있는 계의 특성들에 대한 역학적 탐구가 가능하다는 장점이 있다[9]. 즉, MD는 시간에 따라서 랜덤하게 위치한 입자들의 위치와 속도를 뉴턴의 운동방정식을 이용하여 추적하며, 이때 고전역학적인 한계를 넘지 않는 선에서 입자들의 변화를 수치화·통계화 하여 데이터를 제시한다[10].

또한, 재료를 연구할 때 시뮬레이션이 중요한 이유는 실제 실험을 수행하기 전에 재료들의 가능한 배열이나 조합에 대한 결과를 미리 확인해 봄으로써 연구비용을 절감하고 연구시간을 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 현상에 대한 예측을 시각화 함으로써 현재에 적용 가능한 추가적인 연구 방향을 모색할 수 있도록 도와주기 때문이다[9].

2.2. 연구장비

본 연구에서는 BIOVIA Materials Studio[7]를 이용하여 MD 시뮬레이션을 진행하였다. Materials Studio는 시뮬레이션 및 모델링을 위한 프로그램으로, 화학 및 재료과학 등의 분야에서 컴퓨터를 사용하여 계산화학, 분자 동역학 전산모사(MD), 양자 역학 등에서 수행되는 복잡한 계산들을 처리할 수 있으며, 원자 또는 분자급의 구조와 그 특성 및 거동을 시각적으로 예측할 수 있도록 도와주는 연구 보조 장비이다. 특히 폴리머(polymers), 탄소나노튜브(carbon nanotubes), 촉매, 금속 및 세라믹 등 다양한 물질에 관한 연구에서 활용되며, 세부 기능으로는 모델링(modeling), 시각화(visualization), 재료의 분석(analysis) 기능이 있다[9].

3. 연구방법

본 연구는 Takhulee 등[6]이 수행한 연구를 기반으로 하고 있으나 degree of polymerization (DP, 중합도(사슬당 반복단위 개수)) 및 사슬의 개수(number of chains) 등과 같이 Table 1에 나열되어있는 기본 설

Table 1. Simulations Settings

System	DP	Number of chains	Composition (wt%PLA)	Density (g/cm ³)
PLA	30	1PLA	100	1.206
PEG	50	1PEG	-	1.127
90:10	-	9PLA/1PEG	90	1.198
80:20	-	4PLA/1PEG	80	1.190
75:25	-	3PLA/1PEG	75	1.186
70:30	-	7PLA/3PEG	70	1.180

정을 동일하게 적용하였다. 이번 연구에서는 Materials Studio라는 다른 종류의 시뮬레이션 프로그램에서 기존 연구보다 간소화된 절차에 따라 PLA의 종류를 구분하여 PLA-PEG의 혼합도를 확인하고자 하였다. 밀도는 PLA와 PEG의 기본 참조값으로 각각 1.206 g/cm³, 1.127 g/cm³을 사용하였으며 두 물질의 혼합 간에는 시스템상의 비율대로 밀도값을 계산하여 적용하였다[6].

System 항목의 PLA는 앞서 언급했던 것과 같이 두 개의 그룹으로 구성되어 있다. 첫 번째는 L형 유닛만을 포함한 PLLA (L-type PLA) 그룹이며, 두 번째는 D형 유닛을 일부 포함한 PDLA (DL-type PLA) 그룹이다. PLA의 합성 시 일반적으로 1~2%의 D형 유닛이 존재하며 평균적으로는 2~6%가 포함되어 있다고 알려져 있다[11]. 따라서 기본 함량과 그 오차범위를 고려하여 6.5%의 D형 단량체를 포함하고 있는 PDLA를 생성하고 PLLA와 PDLA 각 그룹별로 동일한 PEG에 대하여 90:10부터 70:30까지 기존의 연구에서 혼합성이 있다고 판단된 비율별로 모의실험을 진행하였다.

시뮬레이션을 위해서 먼저 Figure 1과 같이 L-lactic acid, D-lactic acid 및 ethylene glycol 단량체를 형성한 후 Figure 2와 같이 폴리머 사슬을 형성하는데 이때 PLLA, PEG는 homopolymer 기능을 이용하여 생성하였고 PDLA의 경우는 D형 단량체와 결합할 확률을 0.065로 지정하여 randomcopolymer 기능으로 생성하였다.

이후 PLLA, PDLA 및 PEG 세 종류의 폴리머에 대하여 geometry optimization을 진행한 후 PLLA, PDLA로만 구성된 기본 폴리머와 PEG와의 혼합 비율대로 형성되는 시스템 별로 밀도값을 지정하여 amorphous cell을 생성하는데, 이때 기본 설정으로 geometry optimization이 함께 수행되도록 하였다.

다음으로, 25 °C에서의 각 물질의 안정화를 위하여 Dynamics 모듈을 universal force로 작동하였다. 안정화 작업 간 NVT (constant number of atoms, volume, and temperature) 기능과 NVE (constant number of atoms, volume, and energy) 기능을 활용하였다. NVT 기능은 특정

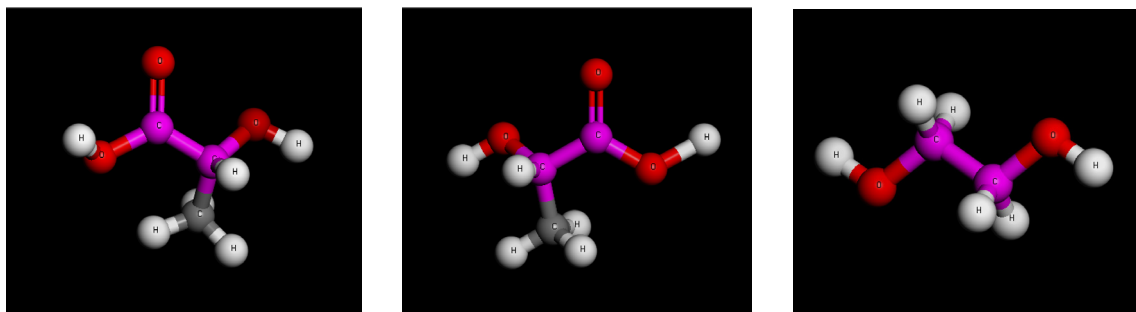


Figure 1. Molecular model of L-lactic acid (left), D-lactic acid (center), ethylene glycol (right).

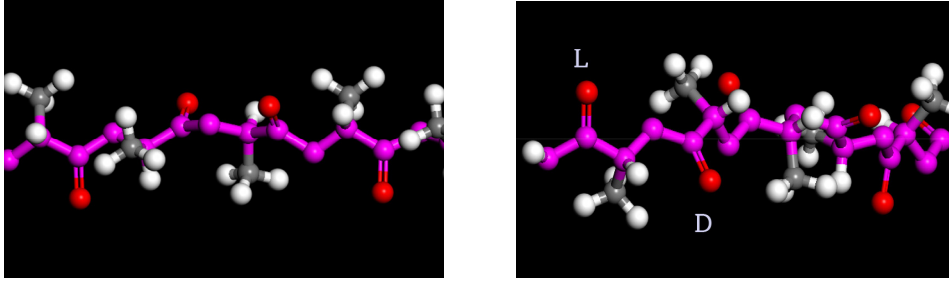


Figure 2. Chain model of PLLA (left) and PDLA (right).

한 온도에서의 시스템 거동을 확인할 때 사용하는 열역학적 앙상블 중 하나(canonical ensemble, 정준 앙상블)로 주로 시스템의 밀도를 알고 있는 경우 부피값을 고정한 상태로 계에 일정한 온도를 할당할 수 있는 기능이다[8,10]. 반면, NVE는 입자들의 초기 위치 및 속도를 기준으로 입자간의 상호작용을 시간에 따른 변화로 제시하는 열역학적 앙상블 중 하나(microcanonical ensemble, 미시 정준 앙상블)로, 초기 설정에 의해 시스템의 전체 에너지가 결정되고 일정하게 유지되며, 입자들의 움직임이 있더라도 에너지를 일정한 값으로 수렴케 하여 시스템의 에너지를 안정화시키는 기능이다[8,10]. 따라서 본 실험에서는 먼저 298 K에서 NVT 기능을 활용하여 정해진 온도에 대한 안정화 작업을 수행한 후, 동일한 온도에서 NVE 방식으로 진행하여 에너지의 유동(fluctuation)을 최소화할 수 있도록 작업을 수행하였다. 마지막으로, cohesive energy density 기능을 이용하여 용해도 파라미터(solubility parameter, δ)의 결과값을 확인하였다.

데이터 분석 간에는 용해도 파라미터의 오차 범위를 고려하여 혼입 에너지(energy of mixing) 및 상호계수(χ , chi parameter)의 최대값과 최소값을 계산한 후 그 평균값을 적용하였으며, 각 시스템별 용해도 파라미터 오차의 평균과 표준편차를 병기하여 시뮬레이션에 대한 신뢰도 수준을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

두 종류의 폴리머를 혼합한 폴리머 혼합물(polymer blend)에서 두 물질간의 상호작용 정도는 용해도 파라미터 및 상호계수 등을 이용하여 설명할 수 있다. 용해도 파라미터는 물질이 용해되는 정도를 수치상으로 표현해주는 것으로, 특히 폴리머와 같은 무극성 물질에 잘 적용할 수 있다. 또한, 용해도 파라미터는 하나의 분자를 전체 시스템에서 완전히 떼어내는데 필요한 에너지인 응집 에너지 밀도(cohesive energy density, CED)와 관련이 있으며 두 가지 모두 물질의 기화 에너지의 영향을 받는다[12]. 용해도 파라미터 δ 는

$$\delta \equiv \sqrt{\frac{E_A}{V_A}} \quad (1)$$

로 나타낼 수 있으며, E_A 는 응집 에너지, V_A 는 시스템의 부피를 뜻하며 두 파라미터의 비율이 응집 에너지 밀도이다. 응집 에너지 밀도를 이용하였을 때 혼입(mixing)된 시스템에 대한 전체 에너지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta E_{mix} = \phi_A \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_A + \phi_B \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_B - \phi_{mix} \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{mix} \quad (2)$$

이때, ΔE_{mix} 는 두 물질의 혼합했을 때의 에너지인 혼입 에너지이며, ϕ 는 전체 부피에 대한 부피비율로 다음과 같다.

$$\phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad (3)$$

혼입 에너지를 용해도 파라미터로 치환하여 표현하면

$$\Delta E_{mix} = \phi_A \delta_A^2 + \phi_B \delta_B^2 - \delta_{AB}^2 \quad (4)$$

과 같이 나타낼 수 있다.

상호계수란 두 물질이 섞이는 정도를 수치상으로 표현하는 지표로 모든 경우에 적용할 수 있는 것이 아니라 해당 물질이 분산력(dispersion forces)을 통해 상호작용을 하거나 극성이 없을 때, 혹은 특정한 상호작용이 포함되지 않는 등 사슬간의 인력이 최소화 되었을 때 적용이 가능하다[12]. 상호계수는

$$\chi = \frac{\Delta E_{mix} \cdot V_m}{RT} \quad (5)$$

로 구할 수 있으며, R 는 기체상수, V_m 은 반복 단위의 몰당 부피(molar volume of the repeating unit) 산출된 데이터에 대한 참조값이며, 이번 연구에서는 $57.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 을 사용하였다[6, 12].

상호계수는 일반적으로 음수일 경우 두 물질이 잘 섞이고 양수일 경우 두 물질간의 상 분리가 발생한다고 해석하지만, 폴리머 사슬을 구성하고 있는 반복 단위의 개수에 따라 달라질 수 있다. 이때, 상호계수에 0이 아닌 새로운 기준을 적용하게 되는데, 해당 시스템의 혼화성을 판단하는 기준이 되는 임계 상호계수(critical value of χ parameter, χ_c)가 그것이다. 임계 상호계수는 다음의 식으로 구할 수 있으며,

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 \quad (6)$$

이때, N 은 하나의 사슬에 결합되어 있는 반복단위(repeating unit)의 개수로, 이번 실험에서는 $N_A = 30$, $N_B = 50$ 으로 $\chi_c = 0.052$ 임을 알 수 있다[6].

Table 2는 중합도가 30인 PLLA와 중합도가 50인 PEG를 혼합했을 때의 시뮬레이션과 상호계수 값의 계산 결과를 보여주고 있다. PLLA에서는 90:10부터 70:30까지 PEG의 함량이 증가할수록 상호계수가 낮아지고 있는데, 이는 PEG를 첨가할수록 두 물질이 더 안정적으로

Table 2. Simulations Results of the Mixture of PLLA and PEG

System	Solubility parameter (δ)	χ	Error (%)
PLLA	16.506	-	2.336
PEG	18.476	-	1.867
90:10	16.735	0.284	5.070
80:20	17.734	-0.010	3.839
75:25	17.428	-0.144	1.470
70:30	17.804	-0.160	4.406
AVE	-	-	3.165
STD	-	-	1.346

Table 3. Simulation Results of the Mixture of PDLA and PEG

System	Solubility parameter (δ)	χ	Error (%)
PDLA	16.952	-	0.753
PEG	18.476	-	1.867
90:10	16.747	-0.313	5.179
80:20	17.294	-1.269	0.611
75:25	17.551	-0.457	3.323
70:30	17.634	-0.899	1.742
AVE	-	-	2.246
STD	-	-	1.584

섞일 수 있음을 의미한다. 특히 90:10의 경우 임계 상호계수인 0.052보다 큰 0.284로 복합물질이 부분 혼화 또는 혼화되지 않음을 의미한다.

Table 3에서는 동일한 중합도의 PDLA와 PEG를 혼합했을 때의 시뮬레이션 결과와 상호계수를 보여주고 있다. PDLA의 경우 PLLA에 비해서 전반적으로 상호계수가 낮고 모두 임계값인 0.052 이하이며, 특히 80:20에서 PEG와의 상호계수가 가장 낮고 70:30, 75:25, 90:10의 순으로 점점 증가하는 경향을 보인다. 이는 80:20의 비율에서 두 물질 간의 혼화성이 가장 크다는 것을 나타내고 있으며, Takhulee 등[6]을 포함한 다른 연구 결과에서도 80:20의 비율이 가장 혼화성이 좋은 것으로 확인되어 현재까지의 연구 동향과도 일치하는 부분이다[6]. 따라서 Table 2와 Table 3을 비교하였을 때 PLA를 PLLA와 PDLA로 구분하여 적용한 시뮬레이션에 대한 결과가 유의미한 차이를 나타낼 수 있으며 PDLA를 활용하였을 때 신뢰도가 더 높은 결과가 도출됨을 확인할 수 있다.

PDLA가 PLLA보다 PEG와의 혼화도가 높은 이유로는 L형 유닛만 존재할 때에 비해서 D형 유닛이 포함될 경우 사슬 내의 반복단위가 같은 방향으로 배열(isotactic sequence)된 길이가 줄어들게 됨에 따라 사슬 간의 인력을 약화시키기 때문이라고 예측할 수 있다[4]. 즉, D형 유닛이 일종의 이물질과 같이 작용하여 인력이 약화된 PLA 사슬 사이에 PEG가 위치할 수 있는 틈을 제공하게 되어 복합물질의 혼화도를 증가시킬 것이라는 가능성이 있다.

Table 4는 Takhulee 등[6]의 DPD 시뮬레이션 결과를 제시하고 있다. 이 결과에서 DPD 분석 간 시스템 안정화를 위해 COMPASS (The condensed phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) 역장(force field) 하에서 에너지 편차를 0.001 kcal mol⁻¹ Å⁻¹ 수준으로 최소화하였고[6], 500 K에서 두 폴리머를 충분히 녹인 상태에서 NPT (constant number of atoms, pressure, and temperature)

Table 4. DPD Simulation Results of the Mixture of PLA and PEG[6]

System	χ
PLA/PEG 90:10	-0.59
PLA/PEG 80:20	-1.01
PLA/PEG 75:25	-0.59
PLA/PEG 70:30	-0.21
PLA/PEG 50:50	0.97
PLA/PEG 30:70	1.51
PLA/PEG 20:80	1.32
PLA/PEG 10:90	1.77

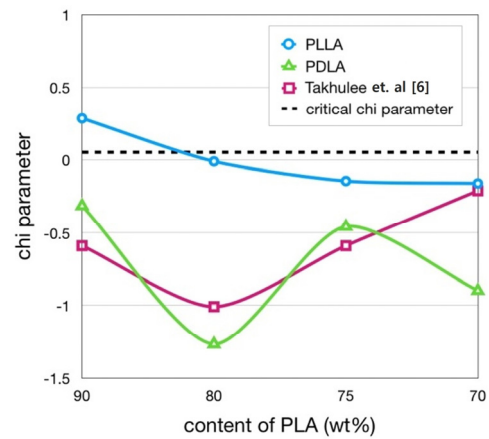


Figure 3. The plot of χ (chi) parameter at different PLA contents.

모드로 안정화를 한 후, 300 K에서 1000 K까지 온도를 변화시키면서 어닐링(annealing, 가열 냉각 과정)을 10회 진행하는 등 다양한 시뮬레이션 기법을 사용하였다[6]. 이 때, NPT 모드란 온도와 압력 두 가지 파라미터에 대한 안정화가 가능한 열역학적 앙상블 중 하나 (isothermal-isobaric ensemble, 정온-정압 앙상블)로서 통상적으로 압력의 영향이 중요할 때 또는 시스템의 밀도가 확인되지 않은 경우에 사용 가능한 기능이다[8,10].

그러나 Table 3과 Table 4의 결과를 비교해 보았을 때, 본 연구에서는 Materials Studio의 dynamics를 이용한 시스템의 안정화 작업이 298 K, universal force를 적용하여 NVT, NVE 모드 두 번만 수행되었음에도 25 °C에서의 PLA-PEG 폴리머 혼합물의 혼입상태 유지에 관한 경향성을 파악하기에 충분하다는 것을 알 수 있다.

즉, Figure 3에 나타난 바와 같이 PLLA와 Takhulee 등[6]의 데이터를 비교해 보았을 때 70:30 비율을 제외한 전반적인 상호계수의 값과 크기에 경향성이 일치하는 것을 알 수 있으며, 75:25의 비율까지 각 시스템의 상호계수가 임계 상호계수인 0.052 이하의 값을 보임에 따라 해당 비율까지 두 물질이 충분히 섞일 수 있다는 결과를 나타낸다.

또한, 각각의 데이터에 대한 용해도 파라미터의 오차 범위가 5% 이내로 확인되어 이번 연구에서 적용한 절차가 시간을 단축하여 시뮬레이션을 진행하고자 할 때 수행할 수 있을 만큼 신뢰도가 충분하다는 것을 보여주고 있다.

이는 Materials Studio를 이용한 시뮬레이션에 비교적 낮은 분자량의 폴리머를 사용하여 기본적인 절차대로 진행하여 획득한 결과만으로도 초기 연구를 위한 기초적인 분석이 단시간 안에 가능하다는 것을 의미

하며, PDLA의 활용과 함께 이번 연구에서 가장 특징적인 부분이다.

4. 결 론

이번 연구에서는 Takhulee 등[6]에서 진행했던 DPD 시뮬레이션에서 착안하여 PLA를 L-lactic acid로만 구성된 PLLA와 6.5%의 D-lactic acid가 포함된 PDLA로 구분하여 25 °C에서 동일한 비율, 밀도로 Materials Studio라는 프로그램을 이용하여 더욱 간소화된 절차대로 시뮬레이션을 진행한 후 상호계수를 계산하였다.

그 결과 PLLA는 PDLA에 비해서 PEG와의 전반적인 혼화도가 낮았으며 심지어 90:10 비율의 경우 임계 상호계수인 0.052 이상의 값을 나타내었다. 그러나 PDLA는 기존의 연구 결과와 같이 80:20의 비율에서 가장 낮은 상호계수를 얻을 수 있었고, 이 결과 PLLA보다는 PDLA를 활용한 시뮬레이션 분석에서 유의미한 결과를 확인할 수 있었다.

또한, Takhulee 등[6]의 시뮬레이션 방법론과 비교하였을 때 Materials Studio에서 간소화된 절차대로 분자량이 적은 폴리머를 대상으로 시뮬레이션을 진행하여도 PLA와 PEG 간의 혼화성에 대한 경향성을 충분히 확인 가능함에 따라 본 연구에서 사용된 분석이 시간 대비 효율이 높다는 것을 알 수 있었다.

그러나, 기본적으로 용해도 파라미터를 이용하여 구해진 상호계수로 폴리머 용액의 혼합(mixing) 여부를 판단할 때 항상 정확한 분석이 가능한 것은 아니다[13].

현실에서는 상호계수만으로 설명할 수 없는 다양한 현상들이 존재한다. 특히 물과 관련된 수소결합 및 극성으로 인한 혼화도의 변화, 온도에 의한 변화 등의 변수가 존재하기 때문인데, 특히 폴리머 시스템 내부에서의 상호작용이 강하고 방향성이 있을 때 오차가 더욱 크게 발생한다[13]. 그러므로 시뮬레이션을 통해서 얻어진 수치들을 이용하여 상호계수를 비교할 때에는 개략적인 방향성을 확인할 수 있다는 것에 의의를 두는 것이 더욱 타당하다.

이후 연구는 PLA-PEG 혼합물의 시뮬레이션에 대한 신뢰도를 높이기 위해 다양한 프로세스를 적용하여 결과값의 편차를 확인하고 가장 타당성이 높은 방법론을 제시하고, 3D 프린팅으로 출력된 후의 혼합물의 결정화도를 분석하기 위해 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC), 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)등을 이용한 열분석을 진행하며, 이와 연계하여 3D 프린팅으로 출력된 폴리머의 군사적 활용 방안에 대해 논의하고자 한다.

Nomenclature

Symbols	Definitions	Units
δ	용해도 파라미터(solubility parameter)	-
χ	상호계수(chi parameter)	-
E_A	응집에너지(cohesive energy)	J
V_A	시스템 부피(system volume)	cm ³
ΔE_{mix}	혼입에너지	J
R	기체상수(gas constant)	J cm ³ · mol ⁻¹
V_m	반복단위의 몰당 부피 (Molar volume of the repeating unit)	cm ³ · mol ⁻¹
χ_c	임계 상호계수 (Critical value of χ parameter)	-
N	반복단위(Repeating unit)	-

감 사

본 논문은 육군사관학교 화랑대연구소의 2023년도 논문게재지원비 지원, [22-22] 미지테러물질 추적·확인·제거 방법 마련(II) (환경부 화학물질안전원) 연구의 Materials Studio 장비 지원을 받아 연구되었음.

References

1. B. Choi and J. Yoo, How Will the Emerging Technologies Change Industrial Landscapes?: Forecasting the Future and Its Strategic Implications. Vol. 3: 3D Printing. Policy Research Report 2015-12-03, Science and Technology Policy Institute (STEPI), Korea (2015).
2. K. Coasey, K. Hart, E. Wetzel, D. Edwards, and M. Mackay, Nonisothermal welding in fused filament fabrication, *Addit. Manuf.*, **33**, 101140 (2020).
3. T. Letcher and M. Waytashek, Material property testing of 3d-printed specimen in pla on an entry-level 3d printer, *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, 2(12). November 14-20, Montreal, Canada (2014).
4. S. Saeidlou, A. Huneault, H. Li and C. Park, Poly(lactic acid) crystallization, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1657-1677 (2012).
5. J.J. Kolstad, Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactid), *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1079-1091 (1996).
6. A. Takhulee, Y. Takahashi, and V. Vao-soongnern, Molecular simulation and experimental studies of the miscibility of polylactic acid/polyethylene glycol blends, *J Polym Res*, **24**, 1-10 (2017).
7. Dassault Systèmes, BIOVIA Materials Studio - An integrated, multi-scale modeling environment, Academic Research Suite, San Diego, CA, USA (2022). <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio>.
8. Dassault Systemes, BIOVIA, *Modules Tutorials Materials Studio 2017*, 281-285, San Diego, CA, USA (2017). <https://globex.coe.pk u.edu.cn/file/upload/201807/16/1259524417.pdf>.
9. S. Sharma, *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs - A Volume in Micro and Nano Technologies*, Elsevier, Kidlington, UK (2019).
10. C. Jeon, J. Kim, and H. Jeong, Which thermostat/barostat algorithm should we choose for our molecular dynamics simulation?, *Physics and High Technology*, **21**, 13-18 (2012).
11. L. Aliotta, P. Cinelli, M. Coltelli, M. Righetti, M. Gazzano, and A. Lazzeri, Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly(lactic acid)(PLA), *Eur. Polym. J.*, **93**, 822-832 (2017).
12. M. Rubinstein and R. Colby, *Polymer Physics*, 137-164, Oxford University Press, NY, USA (2003).
13. P. Hiemenz and T. Lodge, *Polymer Chemistry*, 247-283, CRC Press, NY, USA (2007).

Authors

Songhee Ham; M.Sc., Assistant Professor, Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; songheeham70@gmail.com

Youngjoon Jeon; M.Sc., Assistant Professor, Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; bom405304@kma.ac.kr