

RIS 모델을 이용한 폴리알킬렌테레프탈레이트의 평형 고리 올리고머에 관한 연구

육지호 · 류동일^{†*}

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과, *전남대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 3월 31일 접수)

A Study on the Equilibrium Cyclic Oligomer of Poly(alkylene terephthalate) by Using RIS Model

Ji Ho Youk and Dong Il Yoo^{†*}

Department of Fiber and Polymer Sci., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,

Chonnam National University, Kwangju 550-757, Korea

[†]e-mail : diyoo@chonnam.ac.kr

(Received March 31, 1999)

요 약: 폴리알킬렌테레프탈레이트 (PAT)의 고리 올리고머의 몰 고리화 정수 (molar cyclization equilibrium constants)를 회전 이성 상태 (rotational isomeric state) (RIS) 모델에 의해 Monte Carlo 모사로부터 얻었다. Jacobson-Stockmayer 이론과 이를 보완한 Flory, Suter, 그리고 Mutter의 방법으로는 각 PAT의 고리 올리고머의 함량과 분포를 잘 설명할 수 없었다. RIS 모델을 이용한 직접 계산법으로는 반응거리를 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 로 잡아준 경우에 모든 PAT에 대해서 실험치에 가까운 고리 올리고머의 분포를 얻었다. 또한 각 PAT의 입체형태의 변화에 따른 몰 고리화 정수의 변화를 고찰하기 위하여 PAT 반복단위 중의 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 를 변화시키면서 각 PAT의 몰 고리화 정수를 구하였다. 여러 반응거리와 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 로 설정한 경우에 σ_1 과 σ_2 의 변화에 모든 PAT의 평형 고리 올리고머의 함량이 약간 변하기는 하나 그 분포는 그대로 유지되었다. 각 PAT의 몰 고리화 정수는 주어진 입체배열에 의해서 일차적으로 결정이 되며 입체형태의 변화에 의해서도 다소 영향을 받는다는 것을 알았다.

ABSTRACT: Molar cyclization equilibrium constant (K_x) of poly(alkylene terephthalate) (PAT) cyclics was calculated by the Monte Carlo simulation on the basis of rotational isomeric state (RIS) model. The experimental K_x of PAT cyclics, which was not clearly explained by the Jacobson-Stockmayer theory and the method of Flory, Suter, and Mutter, however, was explained well by the direct computational method with the reaction radius $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$. The effect of PAT conformation on K_x of PAT cyclics was investigated by changing its statistical weight parameters, σ_1 and σ_2 . K_x of PAT cyclics obtained by the direct computation method with various radii and the radius $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ was slightly changed with σ_1 and σ_2 . Consequently, it was concluded that K_x of PAT cyclics is strongly dependent on the configuration of each PAT and affected by the change of its conformation to some extent.

Keywords: poly(alkylene terephthalate) (PAT), cyclic oligomer, molar cyclization equilibrium constants, rotational isomeric state (RIS) model, Monte Carlo simulation.

서 론

방향족 디카르복시산과 지방족 디올로 이루어진 고분자인 폴리알킬테레프탈레이트 (PAT)로는 이미 상업적으로 잘 알려진 폴리에틸테레프탈레이트 (PET)와 폴리부틸테레프탈레이트 (PBT)가 있다. 축합중합체인 PAT는 중합 중에 평형 생성물로 소량의 고리 올리고머를 함유하게 되는데^{1,2} 이 고리 올리고머는 고분자의 분자량 분포, 결정화 속도 등에 영향을 미친다. 특히 PET의 고리 올리고머는 방사선 염색의 공정에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³⁻⁷ 이러한 축합중합된 고분자의 고리 올리고머 분포와 함량 분석으로부터는 그 고분자의 입체형태의 결정에 대한 정보를 얻을 수도 있다.⁸⁻¹³

Wick과 Zeitler는¹ 여러 종류의 방향족 폴리에스테르를 중합한 후 이들의 고리 올리고머를 추출하고 분석하여 방향족 폴리에스테르의 구성단위가 바뀌면 그 고리 올리고머의 함량 및 분포도 크게 달라진다고 보고하였다. Poly(1,4-dimethylenebenzol terephthalate) (PXT)는 0.16 wt%로 가장 낮은 고리 올리고머의 함량을 보였으며 poly(ethylene isophthalate) (PEI)는 8.56 wt%의 높은 고리 올리고머 함량을 보였다. 전체적으로는 방향족 이염기산의 단위가 *p*-, *m*-, *o*- 위치로 바뀌면서 고리 올리고머의 함량이 급격히 증가하였으며, 지방족 디올의 탄소수가 짝수인 경우보다 홀수인 경우가 고리 올리고머의 함량이 높게 나타났다. 한편 고리 올리고머의 분포는 PET, PXT, 그리고 poly(1,4-dimethylenecyclohexane terephthalate)는 고리 삼량체가 주성분인 반면 PBT, PEI, 그리고 poly(propylene terephthalate) (PPT)같은 고분자는 고리 이량체가 주성분이었다.

고리 올리고머의 생성에 관한 이론적 해석은 Stockmayer 등에^{14,15} 의해서 처음으로 이루어져 고리·사슬분자의 평형상태에서 고리화 농도와 사슬 분자의 입체형태를 관련지을 수 있는 식을 유도하였다. 그 후에 이 이론을 기초로 많은 연구자들이 회전이성상태 (rotational isomeric state, RIS) 모델에¹⁶ 의한 평형 고리 올리고머의 이론치와 실험치를 비교하는 방법으로 주어진 고분자의 입체형태를 해석하려는 시도가 이어졌다. PET의 경우 실험적인 고리 올리고머 생성에 관한 연구는 풍부하게 보고되고 있으나

아직도 이론적인 설명이 쉽지 않으며 다른 PAT의 고리 올리고머의 이론적 해석은 물론 거의 이루어지지 않은 상태이다.

본 연구에서는 축중합 폴리에스테르인 PAT의 평형 고리 올리고머의 생성량과 분포를 Jacobson-Stockmayer의 방법, 직접계산법, Flory, Suter, Mutter의 방법 등에 의하여 각각 결정하고 실험치와 비교하여 이론적인 접근 방법간의 차이를 규명하였다. 또한 각 PAT의 입체배열, 입체형태와 고리 올리고머의 생성량과 분포의 관계를 물고리화 정수로부터 해석하였다.

실 험

PAT 선형 올리고머의 말단 거리의 통계적 해석. PAT의 반복단위는 $-[OC(C_6H_4)-COO(CH_2)_mO]-$ 로 구성되어 있는데 본 연구에서는 각 PAT 사슬에 있는 지방족 단위의 탄소수 (m)에 따라 각 PAT를 약칭하였다. 예로서 PET의 경우는 PAT2, PBT의 경우는 PAT4로 약칭하였다. RIS 모델에 의한 고분자 사슬의 비섭동 크기의 통계적 계산은 Flory 등에¹⁷⁻¹⁹ 의해서 발전되었다. 이러한 계산을 위한 기본 자료로 Figure 1에는 대표적으로 폴리헥사메틸테레프탈레이트 (PAT6)의 트랜스 상태에서의 반복단위와 각 결합의 통계적 가중치를 표시하였으며 Table 1에는 PAT6 반복단위내의 결합각과 결합길이를 나타내었다. Flory는 분자내의 에스테르 결합은 부분적 이중결합의 특성을 가지고 있어 트랜스 상태를 유지한다고 가정하였다.¹⁷ 아미드 결합의 경우도 이와 같은 경우인데 이런 경우 통계적 가중 행렬은 반복단위에 따

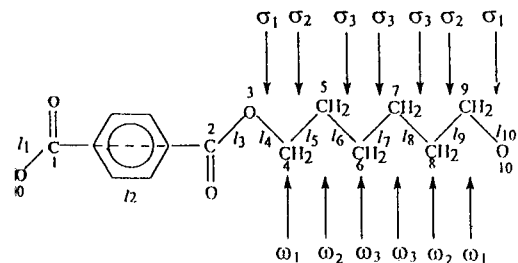


Figure 1. Section of poly(hexamethylene terephthalate) (PAT6) chain in the all-trans conformation.

Table 1. Structural Parameters for Poly(hexamethylene terephthalate)

bond length (Å)	bond angle
$l_{C-C}=1.53$	$\theta_1=\theta_2=66^\circ$
$l_{O-C}=1.44$	$\theta_3=\theta_{10}=67^\circ$
$l_{O-C^*}=1.34$	$\theta_4=\theta_5=\theta_6=\theta_7=\theta_8=\theta_9=70^\circ$
$l_{C^*-O-C^*}=5.74$	

C* denotes the carbonyl carbon.

라 같은 모양이 다시 발생한다. 따라서 한 예로 PAT2의 경우는 6개의 통계적 가중 행렬이 반복된다. 이 연구에서 사용한 통계적 가중치는 Riande가²⁰ PAT의 비섭동 크기의 결정에 이용한 통계적 가중치와 비슷한 값으로 $\sigma_1=0.5$, $\sigma_2=1.39$, $\sigma_3=0.44$, 그리고 $\omega_1=0.1$, $\omega_2=0.56$, $\omega_3=0.034$ 를 이용하였다. 이 값들은 이미 보고된 다른 고분자의 θ -상태에서 결정된 통계적 가중치로서 이 연구에서는 각 고분자가 용융상태에서 위와 같은 θ -상태를 갖는 것으로 가정하고 이 값들을 그대로 이용하였다. 또한 이러한 자료를 이용 통계적 계산 방식으로 각 PAT의 비섭동 크기 ($\langle r^2 \rangle_0 / M$) $_\infty$ 및 선형 올리고머 (반복단위 2에서 10)의 말단 평균 거리를 구하였다.

몬테카를로 (Monte Carlo) 모사에 의한 통계적 해석. 선형 올리고머의 모든 입체형태에 대한 말단 거리를 계산하여 일정 거리 안에 말단 거리를 갖는 입체형태의 확률을 구하고 이것으로부터 물 고리화 정수를 구할 수 있다. 이 경우 모든 입체형태에 따른 말단 거리의 계산은 선형 올리고머의 반복단위가 증가하면서 그 계산량이 급격히 증가되기 때문에 그 대안으로 몬테카를로 모사 방법이 이용되고 있다. 이미 설명한 바와 같이 θ -상태에서 행한 몬테카를로 모사는 사슬간의 장거리 상호작용을 무시할 수 있다. 모사방법은 전 연구에서²¹ 이용한 방법을 그대로 이용하였다. 먼저 각 고분자 사슬의 반복단위 100개의 각 결합의 에너지 상태를 통계적 가중 행렬을 기초로 난수를 발생시켜 결정하였다. 예로서 PAT2의 경우는 600개의 결합의 PAT3의 경우는 700개의 결합의 에너지 상태를 결정하였다. 이미 각 결합의 길이와 결합각은 결정되어 있으므로 사슬의 구조적 인자를 포함하는 변환 행렬을 이용하여 연속적인 변환을 실시하였다. 한 좌표계로 변환된 벡터들을 순서대로 연결해감으로써 실 공간에 고분자 사슬을 생성시켰

다. 이렇게 생성된 고분자의 비섭동 크기는 반복단위 100인 사슬의 말단 거리를 직접 계산하여 결정하였다. 각 선형 올리고머의 말단 거리는 반복단위 100인 사슬의 말단에서부터 계산하였다. 위와 같은 전체의 실행을 1×10^6 회 실시한 후 각 고분자의 비섭동 크기, 각 선형 올리고머의 말단 거리, 그리고 일정 거리 안에 말단 거리를 갖는 입체형태의 확률 평균치를 구하였다.

결과 및 고찰

RIS 모델을 이용한 PAT의 비섭동 크기는 이미 선행 연구자에 의해서 계산된 바가 있는데²⁰ 이 연구에서는 PAT의 ω_3 값을 0에서 0.034로 다르게 대입하여 계산하였다.¹⁹ Table 2에 Flory의 통계적 행렬 계산 방법으로 계산된 각 PAT의 비섭동 크기와 이를 이용하여 계산한 각 PAT의 특성비 그리고 몬테카를로 모사에 의해서 얻어진 중합도 100의 비섭동 크기를 나타내었다. 행렬 계산에 의한 고분자 사슬의 비섭동 크기는 사슬 길이에 따라서 처음에 급격히 증가한 후 평형치에 도달하게 되는데,¹⁷ 모사에서 구한 중합도 100의 비섭동 크기 값이 행렬 계산에서 구한 값보다 약간 작게 나오는 것은 고분자의 사슬 길이가 충분히 길지 않기 때문이다. 실제 각 PAT의 중합도 100의 비섭동 크기는 일치하고 있고 이로부터 모사를 위해서 공간에 생성한 PAT 사슬이 각각의 통계적 가중치에 맞는 입체형태를 가지고 있음을 확인하였다. PAT의 비섭동 크기는 PAT2에서 감소하여 PAT5에서 최저치를 갖고 PAT6에서 다시 증가하였는데 선행 연구 결과와²⁰ 비교하여 보면 PAT6 이후의 사슬은 지방족 단위가 증가함에 따라 비섭동 크기도 약간씩 증가하고 있다. 선행 연구에서²⁰ 발표

Table 2. Mean Square Dimension Ratio and Calculated Characteristic Ratio of PAT

polymer	$\langle r^2 \rangle_0 / M$ $_\infty$ ^a	$\langle r^2 \rangle_0 / M$ $_{100}$ ^b	C_∞ ^a
PAT2	0.933	0.931	4.16
PAT3	0.886	0.884	4.02
PAT4	0.871	0.869	4.02
PAT5	0.844	0.842	3.94
PAT6	0.879	0.876	4.16

^a by statistical treatment. ^b by Monte Carlo simulation.

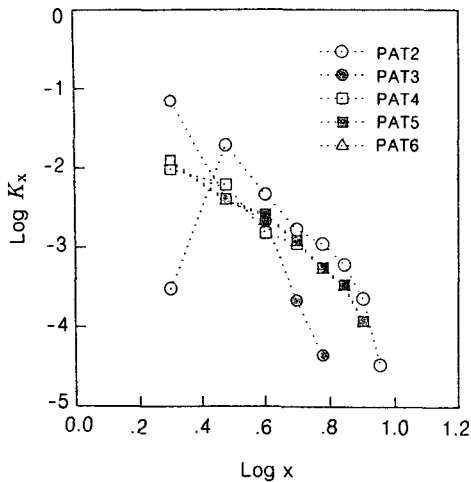


Figure 2. Experimental molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics.

된 결과는 PAT4가 가장 작은 것으로 되어 있으나 이 연구에서 모사의 방법까지 이용 확인한 결과로는 PAT5의 비섭동 크기가 가장 작았다.

PAT의 고리 올리고머의 이론적 고찰을 위하여 먼저 실험적으로 얻어진 각 PAT의 몰 고리화 정수 (K_x) (mole/L)를 아래의 식을² 이용 보고된 고리 올리고머의 무게비에서¹ 계산하여 Figure 2에 나타내었다.

$$K_x = \frac{10 W_x \rho}{M_x} \quad (1)$$

여기서 W_x 는 x-량체의 무게분율 (wt%), M_x 는 x-량체의 질량, 그리고 ρ (g/mL)는 각 PAT의 θ -상태 (용융상태)에서의 밀도로 PAT2는 1.16, PAT3은 1.10, PAT4는 1.11, PAT5는 1.11, 그리고 PAT6은 1.11을 이용하였다.² 서론에서 언급한 바와 같이 PAT의 고리 올리고머의 생성량과 분포는 각 고분자에 따라서 상당히 차이가 있는데, PAT2는 고리 이량체가 소량 존재하고 주로 고리 삼량체로 구성되어 있으며 PAT3, PAT4, PAT5, 그리고 PAT6은 고리 이량체가 가장 많은 부분을 차지하고 있다. 또한 지방족 단위의 짝수·홀수에 따라 서로 다른 경향을 보이는데 지방족 단위가 홀수인 PAT3과 PAT5가 짝수인 고분자에 비하여 많은 양의 고리 올

리고머를 평형물로 가지고 있다.

이 연구에서는 이러한 PAT의 입체배열에 따른 고리 올리고머의 분포와 함량의 변화를 아래와 같이 크게 세 가지 이론 식을 이용하여 해석하였다.

Jacobson-Stockmayer의 방법. 말단의 반응기에 의한 해중합으로 생성되는 고리 올리고머는 사슬의 평균 말단 거리와 직접 관련이 되어 있는데 Jacobson과 Stockmayer는¹⁴ 충분한 길이와 유연성을 갖는 사슬로부터 고리 올리고머가 생성될 때 몰 고리화 평형 정수 K_x 는 다음과 같은 관계에 있다고 유도하였다.

$$K_x = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{N_A \sigma_{Rx}} \right) \quad (2)$$

이때 고리를 이루는 사슬 분포는 가우스 분포를 따른다고 가정하였으며 $\langle r^2 \rangle$ 는 선형 x량체의 제곱 평균 말단 거리이며 N_A 는 아보가드로 정수 그리고 σ_{Rx} 는 대칭수 (symmetry number)인데 보통 x 또는 $2x$ 이다. 식 (2)에서 보는 바와 같이 K_x 는 선형 x량체의 제곱 평균 말단 거리에 의존하는 값으로 그 값이 커질수록 급격하게 K_x 는 감소한다. 따라서 말단에 의한 해중합으로 생성되는 고리 올리고머는 사슬의 평균 말단 거리에 의해서 그 생성량이 결정된다. Figure 3에 Flory의 통계적 행렬 계산 방법으로 선형 이량체에서 선형 삼량체까지의 사슬 평균 말단 거리를 계산한 후 식 (2)에 그 값을 대입하여 계산한 각 PAT의 고리 올리고머의 몰 고리화 정수를 나타내었다. 이 경우 PAT의 입체배열에 따른 효과로 사슬 말단 거리의 차이만이 반영되게 되는데 모든 PAT 고리 올리고머는 고리 이량체가 주 구성원이 되며, 선형 올리고머의 말단 거리가 가장 먼 PAT6의 고리 올리고머가 가장 작은 몰 고리화 정수를 갖는 것으로 나타났다. 이 같은 실험치와의 큰 차이는 식 (2)의 가정과는 달리 RIS 모델에 의한 선형 올리고머의 말단 분포가 가우스 분포를 따르지 않기 때문으로 생각되는데 짧은 사슬의 경우는 더욱 가우스 분포에서 멀어지게 된다. RIS 모델을 이용한 선행 연구에서²¹ 보인 바와 같이 선형 올리고머의 말단 분포는 가우스 분포를 보이지 않는 것으로 알려져 있으나 Aoki는^{22,23} RIS 모델에서 분자간 상호작용을 고려하

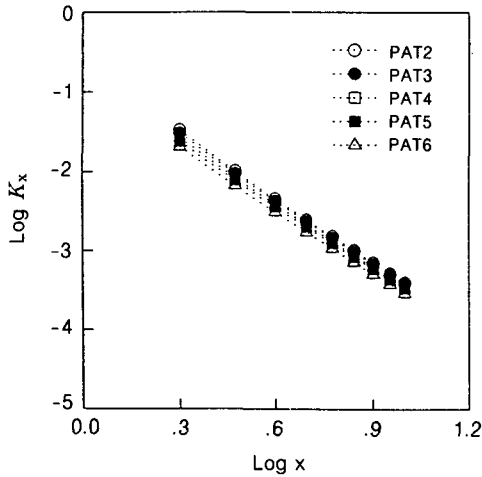


Figure 3. Molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics calculated by Jacobson-Stockmayer theory.

면서 사슬의 말단 거리 분포는 보다 정규분포에 가깝게 된다고 보고하였다.

직접 계산법. 이 방법은 RIS 모델을 이용하는 경우보다 실제에 가까운 물 고리화 정수를 얻기 위해서 x-량체의 선형 올리고머가 가질 수 있는 모든 경우의 입체형태를 계산해 보는 방법이다.⁸⁻¹¹ x-량체의 선형 올리고머가 가질 수 있는 모든 통계적 가중치의 총합을 Z라 하고 선형 올리고머의 말단 거리가 r Å 이내일 때의 통계적 가중치의 합을 z라 하면 고리화 가능 밀도 P_x 는 다음과 같이 된다.

$$P_x = \frac{z}{Z(4/3)\pi r^3} \quad (3)$$

따라서 물 고리화 정수는 아래 식으로부터 계산할 수 있다.

$$K_x = \frac{P_x}{N_A \sigma_{R_x}} \quad (4)$$

이 방법은 실제 계산 과정에서 반복단위가 증가하면서 그 계산량이 반복단위가 가지는 입체형태의 곱으로 증가하여 계산을 하는데 너무 많은 시간이 소요된다. 따라서 일반적으로 실제의 계산 결과와 같은 결과를 얻을 수 있는 몬테카를로 모사 방법이 이용된다.

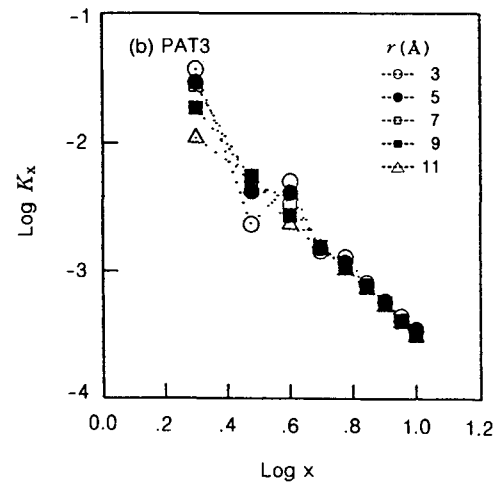
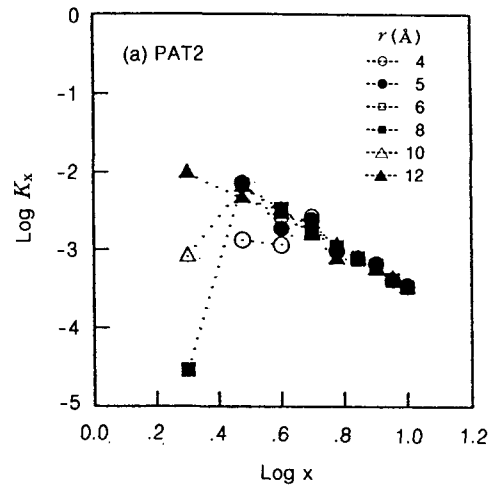


Figure 4. Molar cyclization equilibrium constants for PAT2 and PAT3 cyclics calculated by the direct computational method for various radii.

다. 모사에서는 난수를 발생시켜 선형 올리고머의 말단 거리가 r Å 이내일 때의 확률을 구한다. 거리 r은 화학반응이 일어날 수 있는 거리로 간주되며 이 값을 이용하여 반응부피를 계산하는데 실제 모사에서 얻어진 각 고분자의 r은 실제의 결합 길이로 약 2 Å 정도를 잡는 것이 타당해 보인다. 그러나 이 경우 실제와는 너무 다른 물 고리화 정수 값이 얻어지게 되는데 이것은 RIS 모델이 고정된 결합각과 세 가지의 에너지 상태를 갖고 있는 불연속적인 특징에 의한 것

으로 여겨진다. 위와 같은 식을 이용하기 위해서는 더 큰 말단 거리를 잡아주어야 하는데 식 (3)에 보이는 바와 같이 r 에 따른 확률의 증가는 반응부피로 나누어줌으로써 보정한다.

Figure 4는 대표적으로 PAT2와 PAT3의 경우에 대해서 r 에 따른 K_x 값을 식 (3)과 (4)를 이용하여 계산한 결과이다. PAT2의 경우 주어진 통계적 가중치에서 얻어진 결과는 5 Å 까지는 고리 오량체가 가장 우세하게 나타나 실험적으로 얻어진 결과와는 많은 차이를 보이고 있으며 10 Å에서 계산한 결과가 그래도 실험치와 비슷한 고리 올리고머의 분포를 보이고 있다. PAT3의 경우는 r 이 작은 경우에 고리 삼량체의 함량이 적게 나오고 있는데 9 Å에서 계산한 결과가 실험치와 비슷한 고리 올리고머의 분포 경향을 보이고 있다. Figure 5는 실험치와 비슷한 물 고리화 정수를 보이기 시작하는 최단 거리 r 에서 각 PAT의 물 고리화 정수를 나타낸 것이다. 지방족 단위가 홀수인 고분자의 경우는 짧은 거리 r 에서 실험치에 접근하였으며 짝수인 경우는 좀 더 먼 거리 r 에서 실험치에 접근하였는데 이때 지방족 단위가 홀수인 PAT는 짝수인 PAT보다 고리 이량체가 월등히 우세하게 생성되는 결과는 실험치와 잘 일치하고 있다. 이 같은 방법은 거리 r 값의 결정에 이론적 근

거가 약해 실험적으로 고리 올리고머의 분포와 함량이 알려지지 않은 고분자는 r 을 결정할 수가 없어 물 고리화 정수를 구할 수 없다.

이에 대한 대안으로 사슬 말단 거리에 의한 것은 식 (3)에서와 같이 반응부피를 포함시켜 보정이 가능하며 식 (3)의 r 에 $0.3 < r^2 >^{1/2}$ 또는 $0.5 < r^2 >^{1/2}$ 을 대입하는 방법이 연구되었다.¹¹ 각 선형 올리고머의 평균 말단 거리는 Flory의 통계적 행렬 계산에서 얻어진 값을 이용하여 $0.3 < r^2 >^{1/2}$ 과 $0.5 < r^2 >^{1/2}$ 을

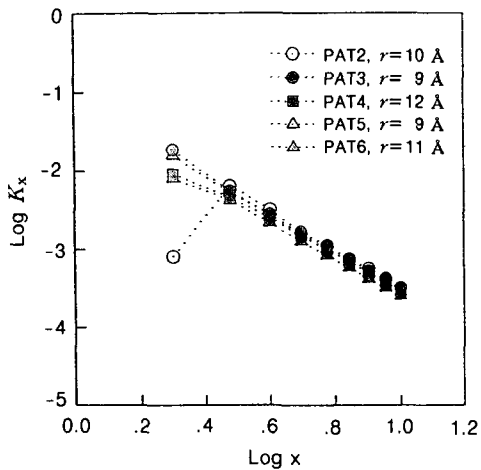


Figure 5. Molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics calculated by the direct computational method for a radius resulted in good agreement with the experimental data.

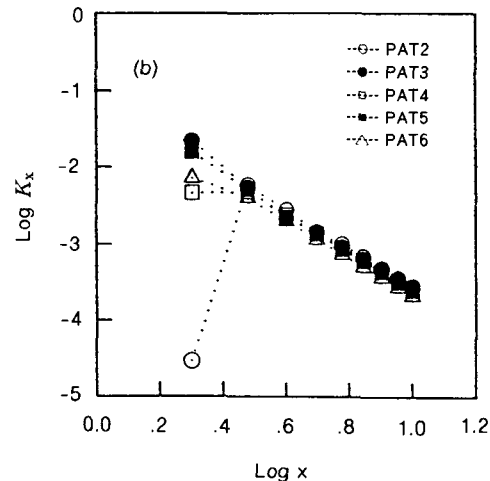
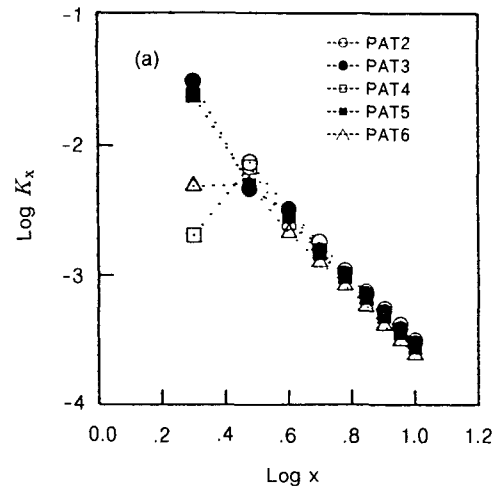


Figure 6. Molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics calculated by the direct computational method for (a) $r=0.3 < r^2 >^{1/2}$ and (b) $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$.

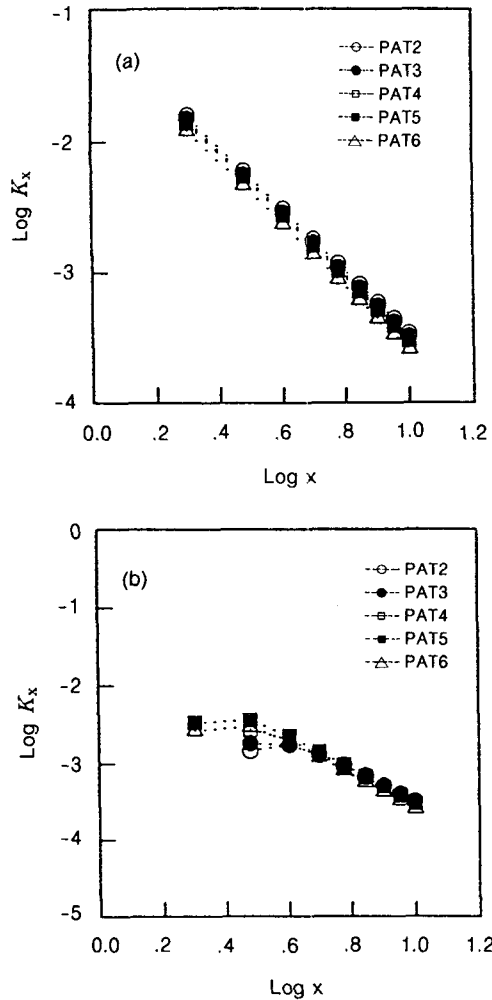


Figure 7. Molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics calculated by the method of Flory, Suter, and Mutter; (a) $P_x(0) = (3/2\pi \langle r^2 \rangle_0)^{3/2} (1 + 15g_4)$ and (b) $P_x(0) = (3/2\pi \langle r^2 \rangle_0)^{3/2} (1 + 15g_4 + 105g_6)$.

계산하고 이 거리 안에 들어가는 입체형태의 확률은 위에서와 같이 RIS 모델을 이용한 모사를 통해서 결정하였다. Figure 6의 (a)와 (b)는 $r=0.3 \langle r^2 \rangle^{1/2}$ 과 $r=0.5 \langle r^2 \rangle^{1/2}$ 에 들어가는 입체형태의 확률을 구하고 식 (3)과 (4)에 대입하여 계산한 각 PAT 고리 올리고머의 몰 고리화 정수를 보여주고 있다. $r=0.3 \langle r^2 \rangle^{1/2}$ 의 경우 PAT2의 고리 이량체가 생성되지 않는 것으로 나타났으며 PAT6의 경우 고리 이량체가 고리 삼량체보다 적게 생성되는 것으로 나타나

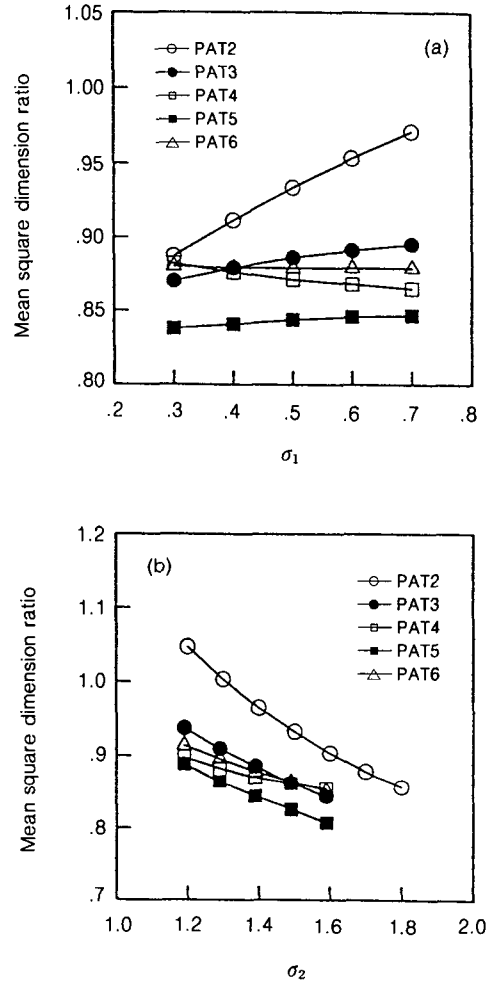


Figure 8. Variation of mean square dimension ratio of PAT as a function of the statistical weight parameter (a) σ_1 and (b) σ_2 .

실험치와 차이를 보였다. 그러나 $r=0.5 \langle r^2 \rangle^{1/2}$ 로 더 멀리 설정한 경우는 모든 PAT가 실험에서 얻어진 고리 올리고머의 분포에 보다 가까운 분포를 보여주고 있다.

Flory, Suter, 그리고 Mutter의 방법. Flory 등은²⁴⁻²⁶ 고리화 반응이 일어날 때의 사슬 말단의 방향성을 고려하여 Jacobson-Stockmayer 이론을 수정하여 아래와 같은 식을 유도하였다.

$$K_x = P_x(0)[2\Gamma_0(1)] \cdot \left(\frac{1}{N_A \sigma_{Rx}} \right) \quad (5)$$

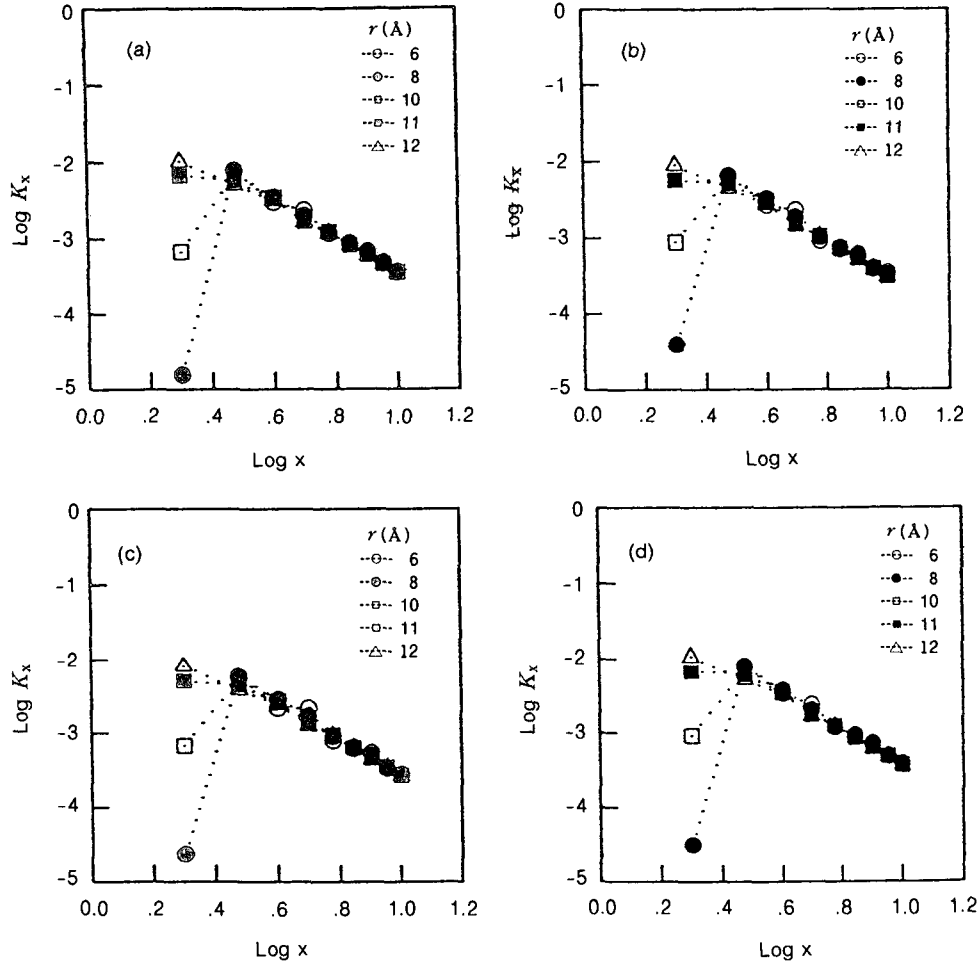


Figure 9. Molar cyclization equilibrium constants for PAT2 cyclics calculated by the direct computational method for various radii; (a) $\sigma_1=0.3, \sigma_2=1.5$, (b) $\sigma_1=0.7, \sigma_2=1.5$, (c) $\sigma_1=0.5, \sigma_2=1.2$, and (d) $\sigma_1=0.5, \sigma_2=1.8$.

$$P_x(0) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} [1 + 3 \cdot 5 g_4 + 3 \cdot 5 \cdot 7 g_6 + \dots] \quad (6)$$

$$g_4 = - \left(\frac{1}{2^3 \cdot 3} \right) \left(1 - \frac{3 \langle r^4 \rangle_0}{5 \langle r^2 \rangle_0^2} \right) \quad (7)$$

$$g_6 = - \left(\frac{1}{2^3 \cdot 3!} \right) \left[3 \left(1 - \frac{3 \langle r^4 \rangle_0}{5 \langle r^2 \rangle_0^2} \right) - \left(1 - \frac{3^2 \langle r^6 \rangle_0}{5 \cdot 7 \langle r^2 \rangle_0^3} \right) \right] \quad (8)$$

여기서 $P_x(0)$ 는 말단 벡터의 거리 $r=0$ 에 있을 확률이고 $\Gamma_0(1)$ 은 결합각의 보정 인자로 이 연구에

서는 이 항을 제외하고 물 고리화 정수를 계산하였다. 먼저 RIS 모델을 이용한 모사를 통해서 각 선형 올리고머의 $\langle r^2 \rangle_0$, $\langle r^4 \rangle_0$, 그리고 $\langle r^6 \rangle_0$ 를 직접 계산한 결과를 얻었다. 식 (6)에서 g_4 이상의 항이 들어가지 않는 경우는 Jacobson-Stockmayer 이론과 같은 결과이며 이 연구에서는 g_4 항까지 포함한 경우 그리고 g_6 항까지 포함한 경우에 대해서만 계산하였다. Figure 7의 (a)와 (b)는 g_4 항까지 포함한 경우 그리고 g_6 항까지 포함한 경우에 대해서 각각 계산한 결과이다. g_4 항까지 포함한 경우는 Jacobson-Stockmayer 이론과 같이 각 PAT의 고리 올리고머

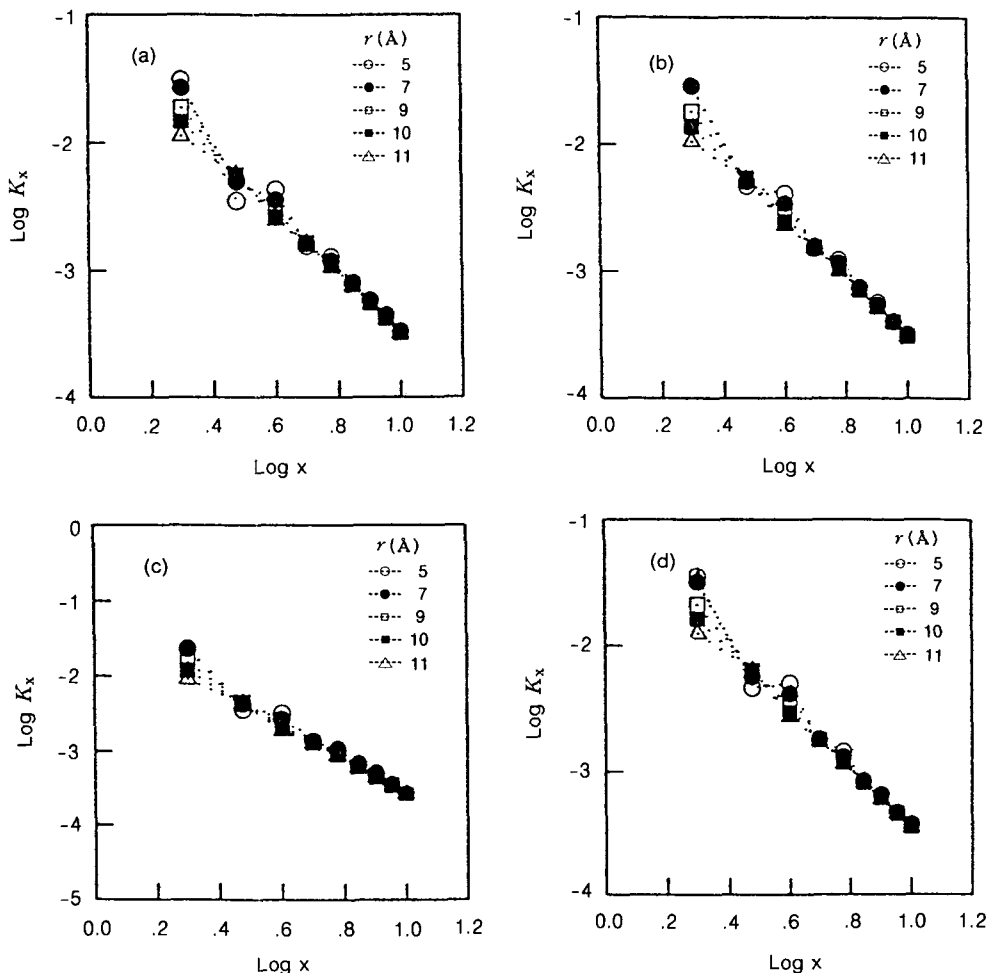


Figure 10. Molar cyclization equilibrium constants for PAT3 cyclics calculated by the direct computational method for various radii: (a) $\sigma_1=0.3$, $\sigma_2=1.39$, (b) $\sigma_1=0.7$, $\sigma_2=1.39$, (c) $\sigma_1=0.5$, $\sigma_2=1.09$, and (d) $\sigma_1=0.5$, $\sigma_2=1.69$.

의 분포 특성이 나타나지 않고 있으며 g_6 항까지 포함한 경우는 작은 고리 올리고머의 경우 몰 고리화 정수 값이 작게 나오고 있어 실험치와 더 거리가 먼 결과가 얻어졌다. 이 방법에 의해서는 실제의 PAT 고리 올리고머의 분포를 얻어내는 결과를 얻을 수 없었다.

입체형태에 따른 고리 올리고머의 변화. 이제까지는 크게 세 가지 이론에 대한 계산과 모사의 결과를 실험치와 비교하여 보았는데 실험적으로 얻어지는 고리 올리고머의 분포와 함량이 과연 각 PAT의 입체형태의 변화에 따라서 어떠한 영향을 받는지를 연구

해 볼 필요가 있다. 실제 연구자들에²⁷ 따라 PAT의 각 결합의 통계적 가중치가 약간씩 다른 값을 갖는 것으로 보고되고 있다.

통계적 가중치의 변화에 따라서 그리고 결합각과 결합길이의 변화에 따라서도 계산된 고리 올리고머의 분포와 함량은 달라질 것으로 예상되는데 이 연구에서는 PAT의 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 만을 변화시키면서 고리 올리고머의 함량과 분포의 변화를 조사하였다. 먼저 Figure 8은 PAT 사슬내의 σ_1 과 σ_2 의 변화에 따른 각 PAT의 비점동 크기의 변화를 보여주고 있다. σ_2 를 고정하고 σ_1 을 변화시킨 결과 σ_1 이 증

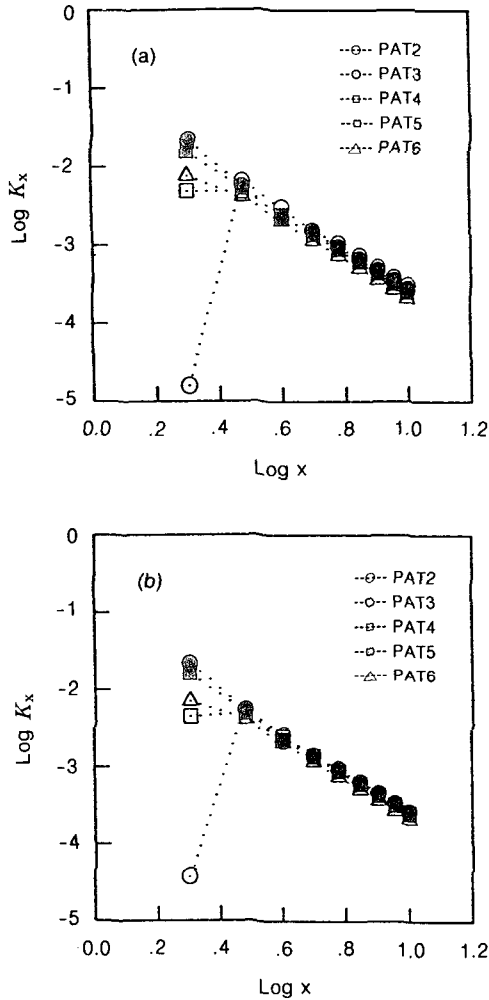


Figure 11. Effect of statistical weight parameter σ_1 on molar cyclization equilibrium constants of PAT cyclics calculated by the direct computational method with $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$; (a) $\sigma_1=0.3$ and (b) $\sigma_1=0.7$.

가하면서 PAT2, PAT3, 그리고 PAT5의 비섭동 크기는 증가하였으나 PAT4와 PAT6의 비섭동 크기는 약간 감소하였다. σ_1 을 고정하고 σ_2 를 변화시킨 결과는 σ_2 가 증가하면 각 PAT의 비섭동 크기가 모두 감소하였는데 PAT4와 PAT6의 감소 폭이 조금 작았다. 특히 PAT2의 경우가 σ_1 과 σ_2 의 변화에 따라서 가장 큰 비섭동 크기의 변화를 보이는데 이는 반복단위가 짧음으로써 그 만큼 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 의 영향을 많이 받게 되기 때문으로 생각된다.

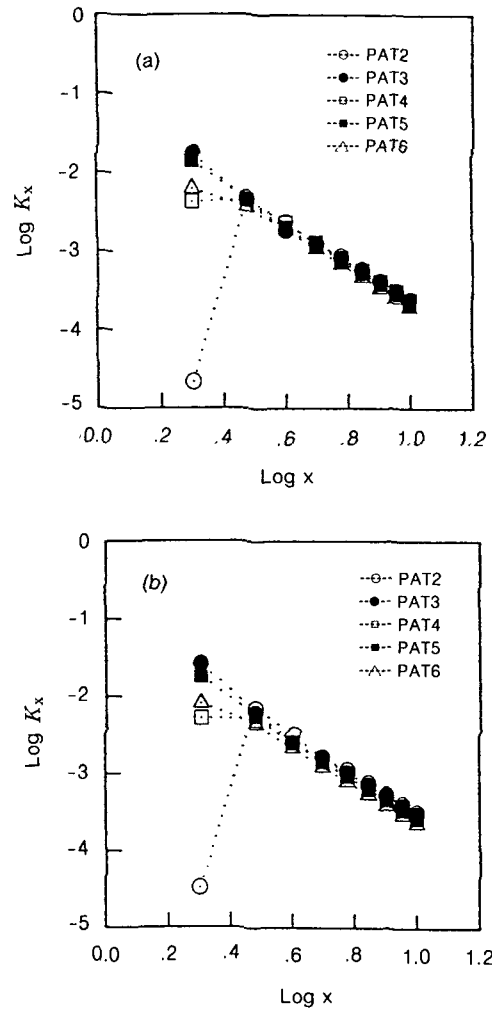


Figure 12. Effect of statistical weight parameter σ_2 on molar cyclization equilibrium constants of PAT cyclics calculated by the direct computational method with $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$; (a) $\sigma_2=1.2$ for PAT2 and $\sigma_2=1.09$ for the other PAT and (b) $\sigma_2=1.8$ for PAT2 and $\sigma_2=1.69$ for the other PAT.

선형 올리고머의 말단 거리도 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 의 직접적인 영향을 받게 되어 Jacobson-Stockmayer 이론으로 계산한 각 PAT의 몰 고리화 정수도 변화되는데 앞에서 고찰한 바와 같이 실험치와는 거리가 있는 결과가 얻어져 사슬의 입체형태의 변화에 따른 고리 올리고머의 함량과 분포의 변화를 고찰하기에는 어려움이 있다.

Figure 9와 10은 PAT2와 PAT3의 σ_1 과 σ_2 를 변화시키면서 위의 직접 계산법으로 여러 반응거리에 따라서 얻어진 물 고리화 정수 값이다. PAT2와 PAT3의 σ_1 과 σ_2 가 변화하면서 각 고리 올리고머의 함량이 약간 변하기는 하나 전체적인 고리 올리고머의 분포는 그대로 유지됨을 볼 수 있다. 또한 Figure 5와 같이 실험치와 비슷한 고리 올리고머의 분포를 보이는 최소의 말단 거리도 조사하였는데 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 에 따라서 변화가 없었다.

위의 여러 계산 방법 중에 가장 실험치에 근접한 결과를 보였던 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 에서 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 의 변화에 따른 물 고리화 정수를 계산하였다. 고분자의 입체형태와 물 고리화 정수의 관계는 앞선 여러 이론적 식들에서 나타난 바와 같이 입체형태의 변화에 따른 고분자 사슬의 말단 거리에 의해서 직접 영향을 받는다. Figure 11은 σ_1 이 0.3과 0.8인 경우와 Figure 12는 σ_2 가 PAT2의 경우는 1.2와 1.8인 경우 다른 PAT의 경우는 1.09와 1.69인 경우에 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 에서 구한 물 고리화 정수를 보여주고 있다. Figure 9와 10에서 보는 바와 같이 σ_1 과 σ_2 가 변화하면서 약간의 물 고리화 정수 값이 변하기는 하나 고리 올리고머의 분포는 그대로 유지됨을 볼 수 있다. 이 방법에 의해 실험치에 가까운 물 고리화 정수 값을 구할 수 있었으나, 고분자 사슬의 입체형태의 변화에 따라서 고리 올리고머의 생성 가능 말단 거리도 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 과 같이 비례적으로 변하게 됨으로 입체형태의 변화에 따른 고리 올리고머의 변화를 고찰하기는 어려운 방법으로 생각된다. 그러나 σ_1 과 σ_2 를 변화시키면서 여러 반응거리에서 얻어진 고리 올리고머는 그 함량이 약간 변하기는 하나 전체적인 고리 올리고머의 분포는 그대로 유지되는 것으로부터 고분자의 입체형태의 변화에 따른 고리 올리고머의 물 고리화 정수의 변화는 크지 않다는 것을 알 수 있었다.

Figure 13에는 대표적으로 PAT2의 물 고리화 정수를 σ_1 이 0.3인 경우에 대해서 Flory, Suter, 그리고 Mutter의 방법을 이용하여 모사 후 물 고리화 정수를 계산한 결과이다. 앞에서 보인 바와 같이 g_4 까지만 포함한 경우와 g_6 항까지 포함한 경우에 대해서 계산하였는데 σ_1 이 변화했을 때 거의 물 고리화 정수에 변화가 없었으며 실험치와는 다른 경향을 보였다.

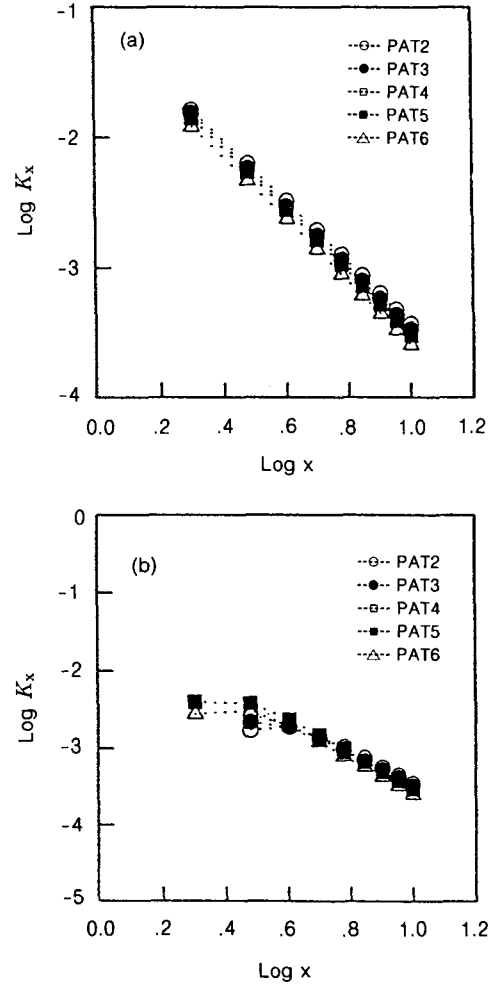


Figure 13. Molar cyclization equilibrium constants for PAT cyclics calculated by the method of Flory, Suter, and Mutter with $\sigma_1=0.3$; (a) $P_x(0)=(3/2\pi < r^2 >_0)^{3/2} (1+15g_4)$ and (b) $P_x(0)=(3/2\pi < r^2 >_0)^{3/2} (1+15g_4+105g_6)$.

결 론

Flory의 통계적 행렬 계산 방법으로 계산한 각 PAT의 선형 올리고머들의 평균 말단 거리를 Jacobson-Stockmayer 식에 대입 각 PAT 고리 올리고머의 물 고리화 정수를 구하였다. 이 경우 PAT의 입체배열에 따른 효과로 사슬 말단 거리의 차이만이 반영되게 되어 모든 PAT의 고리 올리고머는 고

리 이량체가 주구성원이 되며 선형 올리고머의 말단 거리가 가장 먼 PAT6의 고리 올리고머가 가장 작은 물 고리화 정수를 갖는 것으로 나타났다. RIS 모델을 이용한 직접 계산 방법으로는 반응 가능한 반응거리에서 실험치와 비슷한 물 고리화 정수를 얻을 수 없었으며 반응거리를 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 로 설정한 경우에는 모든 PAT에 대해서 실험적으로 얻어진 고리 올리고머의 분포에 가까운 분포를 얻을 수 있었다. Jacobson-Stockmayer 이론을 수정한 Flory, Suter, 그리고 Mutter의 방법에서는 실험치와 비슷한 물 고리화 정수를 얻을 수 없었다.

각 PAT의 입체형태의 변화에 따른 고리 올리고머의 분포와 함량의 변화를 통계적 가중치 σ_1 과 σ_2 를 변화시키면서 조사하였다. 반응거리에 따라서 PAT2와 PAT3의 고리 올리고머의 함량은 약간 변하기는 하나 그 분포는 그대로 유지되었으며 $r=0.5 < r^2 >^{1/2}$ 로 설정한 경우 PAT의 여러 입체형태에서 물 고리화 정수 값에 변화가 있었다. PAT의 고리 올리고머의 분포와 함량은 일차적으로 주어진 고분자의 입체 배열에 의해서 결정되며 입체형태의 변화에 의해서는 약간의 영향을 받는다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. I. G. Wick and H. Zeitler, *Angew. Makromol. Chem.*, **112**, 59 (1983).
2. K. Burzin, W. Holtrup, and R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.*, **74**, 93 (1978).
3. A. Kumar, S. K. Gupta, N. Somu, and M. V. S. Rao, *Polymer*, **24**, 449 (1983).
4. T. Yu, H. Bu, and Y. Jin, *Makromol. Chem.*, **24**, 2461 (1986).
5. D. I. Yoo and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 309 (1987).
6. S. H. Kim and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **25**, 366 (1988).
7. J. Militk, "Modified Polyester Fibers", Elsevier, New York, 1991.
8. M. S. Beevers and J. A. Semlyen, *Polymer*, **13**, 385 (1972).
9. D. R. Cooper and J. A. Semlyen, *Polymer*, **14**, 185 (1973).
10. J. A. Semlyen, *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 41 (1976).
11. J. A. Semlyen, "Cyclic Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986.
12. A. M. Rubio, J. J. Freire, A. Horta, and I. F. Pierola, *Macromolecules*, **24**, 5167 (1991).
13. M. S. Montaduo, *Macromolecules*, **26**, 2451 (1993).
14. H. Jacobson and W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).
15. H. Jacobson, C. O. Beckmann, and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 607 (1950).
16. P. J. Flory and R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509 (1965).
17. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley, New York, 1969.
18. P. J. Flory and A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 417 (1967).
19. E. Riande, *European Polym. J.*, **14**, 885 (1978).
20. J. S. Cho, J. H. Youk, D. I. Yoo, S. W. Ko, and W. S. Ha, *Polymer(Korea)*, **22**, 99 (1998).
21. P. J. Flory and A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 399 (1967).
22. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 275 (1994).
23. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 283 (1994).
24. P. J. Flory, U. W. Suter, and M. Mutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5733 (1976).
25. U. W. Suter, M. Mutter, and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5740 (1976).
26. M. Mutter, U. W. Suter, and P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5745 (1976).
27. M. Rehahn, M. Mutter, and U.W. Suter, *Adv. Polym. Sci.*, **131/132** (1977).