

PMMA의 입체특성에 따른 r^2 과 s^2 사이의 상관계수의 영향

서 길 수
영남대학교 화학공학과
(1993년 3월 22일 접수)

Stereospecific Effects of PMMA on Correlation Coefficient between r^2 and s^2

G. S. Sur

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received March 22, 1993)

요약: 폴리(메틸 메타크릴레이트)의 상관계수 ρ 를 구하기 위하여 중합도, 온도 그리고 입체형태(conformation)를 변화시키면서 다음의 3가지 무차원비 즉, $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 를 각각 계산하였다. 여기서 $\langle r^2 \rangle_0$ 과 $\langle s^2 \rangle_0$ 은 2승 평균 말단간 거리와 2승 평균 회전반경을 의미한다. 이들의 무차원비로부터 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 와 ρ 의 온도계수를 계산하였으며, 이소탁틱 PMMA 경우 중합도가 증가함에 따라 상관계수 ρ 가 최대치를 나타내다가 일정한 값으로 수렴하는데 반해, 신디오택틱 PMMA의 경우는 상관계수 ρ 가 첫번째 극대치, 극소치, 두번째 극대치를 나타낸 후 일정한 값으로 수렴하는 진동현상을 보였다.

Abstract: The dimensionless ratios $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, and $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ have been computed for poly(methyl methacrylate) as functions of chain length and stereochemical constitution. The squared end-to-end distance and radius of gyration for a particular conformation are denoted by r^2 and s^2 , respectively, and angular brackets denote the average of the enclosed property. The correlation coefficient ρ between r^2 and s^2 and the temperature coefficient of ρ were calculated from these dimensionless ratios. Local maxima and minima can be seen in ρ as a function of degree of polymerization in syndiotactic PMMA chains, but only local maxima are appeared in isotactic PMMA chains.

서론

r^2 이나 s^2 과 같은 고분자 chain의 입체형태(conformation)에 의존하는 성질들 사이에 상관관계가 있으면 한가지 성질로부터 다른 성질을 예측할 수 있기 때문에 이들 성질사이의 통계역학적 상관관계를 언

구하는 것은 매우 중요한 의미를 지닌다.

Flory¹는 비섭동된 고분자 chain의 입체형태에 의존하는 물리적 성질을 취급하기 위한 통계적 처리법(소위 회전 이성상태 근사법(rotational isomeric state approximation theory) 이하 RIS 이론)을 제안하였다. RIS이론을 이용한 2승 평균 말단간 거리인

r^2 이나 그 특성비 $C_n(=\langle r^2 \rangle_0/nl^2)$, 2승 평균 회전반경인 s^2 , 2승 평균 광학적 이방성인 γ^2 , 2승 평균 쌍극자 모멘트인 μ^2 , stress optical 파라메타 Δa , 물Kerr 상수, 물Cotton-Mouton 상수⁶ 등 입체형태에 의존하는 여러가지 물리적 성질을 규명할 수 있게 되었다.

RIS이론을 이용한 많은 연구^{2~6}가 발표되어 있지만 아직 2차 모멘트인 r^2 이나 s^2 과 같은 두가지 물리적 성질 사이의 상관관계에 관한 연구는 자유연결 chain⁷이나, 가상적인 회전 포텐셜을 갖는 chain^{8,9}에 국한되어 있는 미미한 실정이다. 그런데, 최근 혼합 모멘트인 $\langle r^2 s^2 \rangle_0$ 을 풀 수 있는 일반적인 방법¹⁰에 관한 연구가 보고됨에 따라, 2차 평균 모멘트와 4차 평균 모멘트의 비 즉, $\langle r^4 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0/\langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 등 3가지의 무차원비를 계산할 수가 있기 때문에 폴리 스티렌과 같은 실제 고분자 chain에 대한 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 에 관한 연구가 가능하게 되었다. 이런 무차원비에 관한 정보는 거대분자의 환화(macrocyclization) 평형상수의 계산¹¹, 유한개의 bond를 지닌 chain의 end-to-end vector r 의 분포함수의 계산¹², end-labeled chains에서 분자내 excimer의 형성율 설명할 수 있는 상수의 계산¹³ 등에 사용될 수 있다.

본 연구에서는 RIS이론을 이용하여 실제 비대칭 고분자 chain의 전형적인 예인 이소타틱과 신디오타틱 그리고 입체불규칙성 poly(methyl methacrylate)에 대하여 $\langle r^4 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0/\langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 을 각각 구하고, 이들을 이용하여 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 를 구했으며, 또한 상관계수 ρ 의 온도의존성과 상관계수 ρ 와 중합도와의 관계를 각각 규명하였다.

이론과 계산

고분자의 입체형태에 의존하는 물리적 성질 x 와 y 사이의 상관계수 ρ 를 계산하기 위해서는 x 와 y 의 1차 및 2차 모멘트의 크기 및 혼합 모멘트의 크기를 알아야 한다. 물리적 성질 x 와 y 사이의 상관계수 ρ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\rho = \frac{\langle xy \rangle / \langle x \rangle \langle y \rangle - 1}{\left\{ \left(\frac{\langle x^2 \rangle}{\langle x \rangle^2} - 1 \right) \left(\frac{\langle y^2 \rangle}{\langle y \rangle^2} - 1 \right) \right\}^{1/2}} \quad (1)$$

식(1)에서 보는 바와 같이 물리적 성질 x 와 y 사이의 상관계수 ρ 는 3가지의 무차원비 즉, $\langle xy \rangle / \langle x \rangle \langle y \rangle$, $\langle x^2 \rangle / \langle x \rangle^2$, 그리고 $\langle y^2 \rangle / \langle y \rangle^2$ 에 의존함을 알 수 있다. 여기서, $\langle x \rangle$ 는 x 의 통계역학적 평균을 의미하며 그 외 $\langle y \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, 그리고 $\langle y^2 \rangle$ 도 각각 같은 의미를 나타낸다. Flory의 RIS이론에 의하면^{1,14}, 특정한 입체형태를 하고 있는 고분자의 2승 평균 말단간 거리인 r^2 과 2승 평균회전 반경인 s^2 은 다음과 같이 주어진다.

$$r^2 = G_{[1} G_2^{(n-2)} G_n] \quad n \geq 2 \quad (2)$$

여기서, $G_{[1}$ 과 $G_n]$ 은 G_1 의 처음 행과 G_n 의 끝 열을 각각 의미한다. 또,

$$s^2 = (n+1)^{-2} S_{[1} S_2^{(n-2)} S_n] \quad n \geq 2 \quad (3)$$

여기서, $S_{[1}$ 과 $S_n]$ 은 S_1 의 처음 행과 S_n 의 끝 열을 각각 의미한다. 그 외 자세한 것은 보고된 논문¹⁴을 따랐다.

또, r 의 4차 모멘트는 다음과 같이 주어진다.

$$r^4 = (G \otimes G)_{[1} (G \otimes G)_2^{(n-2)} (G \otimes G)_n] \quad (4)$$

여기서, $G_i \otimes G_j$ 는 행렬 G_i 의 직적(direct product)을 의미¹⁴하며, s^4 과 $r^2 s^2$ 도 같은 요령으로 정의할 수 있다.

특정한 입체형태를 갖는 비섭동된 chain의 r^2 , s^2 , r^4 , s^4 그리고 $r^2 s^2$ 는 각각 앞서 언급한 식으로 구할 수 있기 때문에, 이들 값의 통계 역학적 평균은 위의 행렬과 통계중량 행렬(statistical weight matrix)을 이용하여 구할 수 있다.¹ 즉,

$$\langle f \rangle_0 = Z^{-1} F_1 F_2 F_3 \cdots F_n \quad (5)$$

여기서, $\langle f \rangle_0$ 는 비섭동된 chain에서 f 의 통계역학적 평균을 의미하며, Z 는 입체형태 분배함수이며, F_i 는 bond i 의 회전상태에 관한 함수 $f_i(\phi_i)$ 의 값을 요소로 하는 대각행렬이다. 행렬의 직적시 Flory와 Abe¹⁶가 제안한 행렬의 축합법(condensation)을 이용하였다.

한편, PMMA chain의 기하학적 특성과 입체배위 특성은 알려진 값¹⁷ 즉, 각 C^αCH₂C^α와 CH₂C^αCH₂는 122°와 110°로 택하였다. 따라서, CH₂와 C^α에서의 골격 결합각의 보각은 각각 58°와 70°이며, 각 C^αCH₂C^α의 값이 큰 이유는 크기가 큰 2개의 에스테르 치환기 때문이다. 그리고, 골격 결합 길이는 1.53Å으로 잡았다. PMMA의 통계중량 행렬은 Sundararajan과 Flory¹⁸의 보고를 따랐다. 즉, PMMA의 입체형태는 2개의 회전 이성질체 상태 즉, trans (t) 및 gauche⁺ (g⁺) 상태만을 고려하였다. gauche⁻ (g⁻) 상태는 크기가 큰 두개의 에스테르기 사이의 입체적 장애 때문에 존재를 무시하였다. 그 외 본 연구에서 사용된 여러가지 파라메타는 300K에서의 값이다.

결과 및 고찰

이소타틱 PMMA. 이소타틱 PMMA의 2중 평균 말단간 거리인 r^2 과 2중 평균 회전 반경인 s^2 사이의 상관계수 ρ 와 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 와 같은 2차 및 4차 모멘트의 무차원비를 각각 계산하였다. 먼저 회전 포텐셜 E_α ($= \langle E_{gt,m} \rangle - \langle E_{tt,m} \rangle$)를 2.2 Kcal/mol 그리고 E_β ($= \langle E_{tt,r} \rangle - \langle E_{tt,m} \rangle$)를 -0.1 Kcal/mol로¹⁸, C^αCH₂C^α와 CH₂C^αCH₂의 골격 결합각의 보각을 각각 58°와 70°로, 온도를 300K로 택하여 특성비 C_n ($= \langle r^2 \rangle_0 / n l^2$)을 계산한 결과 9.78로 실험치¹⁹와 비교적 잘 일치하였다. 이소타틱 PMMA의 경우 tg나 gt상태의 통계 중량이 비교적 크기 때문에 gauche 상태가 생기기보다 비교적 쉽고 따라서 완벽하게 충전된 평면 입체형태를 이룰 수가 없다. 한편, 인용된 이소타틱 PMMA chain의 기하학적 특성 값과 회전 포텐셜을 이용하여 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 를 중합도에 대하여 도시한 것이 Fig. 1이다. Fig. 1에서 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 는 중합도가 증가함에 따라 각각 1.626, 1.239 그리고 1.311로 수렴함을 보여주고 있다.

한편, 자유연결 chain의 경우 중합도가 증가함에

따라 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$ 와 $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$ 는 1.667과 1.2667로 수렴^{21,22}한다고 보고되어 있다. 따라서, 중합도가 증가하면 실제 chain의 경우도 자유 연결 chain과 유사한 거동을 보이고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 의 온도의존성을 도시한 것이다. 즉, 280K, 290K, 300K, 310K, 그리고 320K로 온도를 변화시키면서 상관계수 ρ 와 중합도와의 관계를 도시하였다. 상관계수 ρ 는 중합도가 9내지 10에서 각각 0.908, 0.910, 0.912, 0.914, 그리고 0.915로 최대치를 나타내며, 온도가 상승할수록 상관계수 ρ 의 최대치는 증가한다. 그러나 중합도가 200인 경우와 같이 무한대일 경우 상관계수 ρ 는 각각 0.803, 0.803, 0.803, 0.804, 그리고 0.804로 온도의 변화에 상관없이 0.80부근으로 수렴함을 알 수 있었다. 한편, 최근, Mattice⁷는 자유 연결 chain의 경우 r^2 과 s^2 사이의

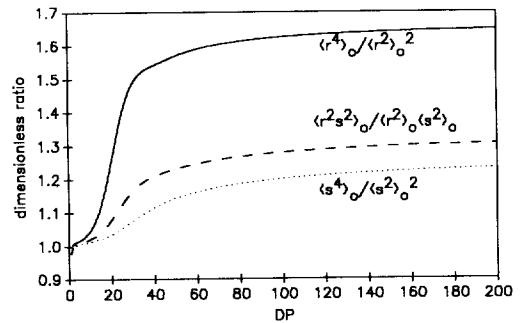


Fig. 1. Ratios of the fourth moment to the square of the second moment and ratio of the mixed moment to the second moment, all plotted against degree of polymerization for isotactic PMMA.

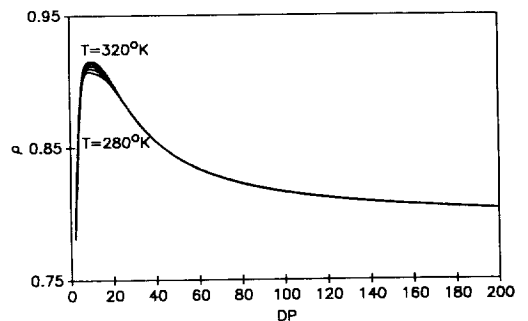


Fig. 2. Dependence of correlation coefficient ρ for isotactic PMMA on degree of polymerization.

상관계수 ρ 가 다음과 같다고 보고하였다. 즉,

$$\rho = [5(n+1)(n+2)/4(2n^2+2n+3)]^{1/2} \quad (6)$$

식(6)에 의하면, 결합수 n 이 증가함에 따라 상관계수 ρ 는 단순 감소하고, n 이 무한대로 감에 따라 상관계수 ρ 는 $(5/8)^{1/2}$ 즉, 0.79정도로 수렴함을 알 수 있다. 본 연구의 이소탁틱 PMMA chain의 경우는 중합도가 200인 경우 상관계수 ρ 는 0.80으로 수렴함을 보였다. 따라서 중합도가 증가할수록 이소탁틱 PMMA는 자유 연결 chain의 거동과 일치하지만, 중합도가 적은 경우는 자유 연결 chain의 거동과는 상당히 다른 양상을 보이고 있음을 알 수 있었다.

신디오탁틱 PMMA. 신디오탁틱 PMMA에 대한 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 의 결과를 Fig. 3과 4에 각각 도시하였다. 실험적¹⁹으로 신디오탁틱 PMMA의 특성비는 7.3에서 8.4이며, E_α 를 1.75 Kcal/mol, E_β 를 0 Kcal/mol로 하여 계산된 특성비는 8.34으로서 실험결과와 잘 일치함을 알았다. 따라서, 언급한 회전 포텐셜과 보각을 근거로 300K에서 2차 평균 및 4차 평균 모멘트의 무차원비인 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 을 각각 구하여 도시한 것이 Fig. 3이다. 이소탁틱 PMMA과 유사한 양상을 보이고 있음을 알 수 있었다. 즉, 중합도가 증가함에 따라 $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$, $\langle s^4 \rangle_0 / \langle s^2 \rangle_0^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle_0$ 값 모두 증가하다가 중합도가 매우 커지면

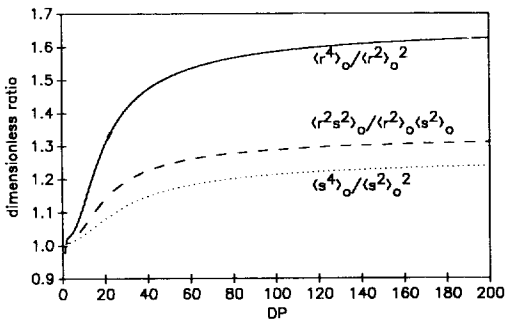


Fig. 3. Ratios of the fourth moment to the square of the second moment and ratio of the mixed moment to the second moment, all plotted against degree of polymerization for syndiotactic PMMA.

각각 1.648, 1.232, 그리고 1.306으로 수렴됨을 보여주고 있다.

Fig. 4는 280K, 290K, 300K, 310K, 그리고 320K로 각각 온도를 변화 시키면서 신디오탁틱 PMMA의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 와 중합도에 관한 관계를 도시한 것이다. r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 는 이소탁틱 PMMA의 상관계수 ρ 와는 다른 양상을 보이고 있음을 알 수 있었다. 즉, 주어진 각각의 온도에서 중합도가 6내지 7에서 상관계수 ρ 의 첫번째 극대치인 0.801, 0.894, 0.898, 0.901, 0.904가 보이며 온도가 상승할수록 상관계수 ρ 는 크짐을 알 수 있었다. 또, 중합도가 15, 16, 내지 17에서 상관계수 ρ 의 극소치가 나타나며 그 값은 0.791, 0.806, 0.819, 0.830, 그리고 0.840이었다. 또, 중합도가 28, 29내지 30에서 상관계수 ρ 의 두번째 극대치 즉, 0.871, 0.866, 0.862, 0.861, 그리고 0.861이 나타났다. 상관계수 ρ 의 두번째 극대치의 위치는 280K에서는 중합도가 30이며 320K에서는 중합도가 28로 온도가 증가함에 따라 중합도가 낮은쪽에서 극대치가 나타나고, 상관계수 ρ 역시 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 그리고 중합도가 200에서의 상관계수 ρ 는 0.783, 0.786, 0.788, 0.790, 0.792였다. 즉, 신디오탁틱 PMMA chain은 이소탁틱 chain과는 달리 중합도가 증가함에 따라 첫번째 극대점, 극소점, 두번째 극대점, 그리고 수렴하는 곡선을 얻었다. 이와같은 극대치 및 극소치의 진동현상은 자유연결 chain에서는 전혀 예측할 수 없었던 사실이다. 극소치의 의미는 중합도에 따라서 s^2 과 r^2 의

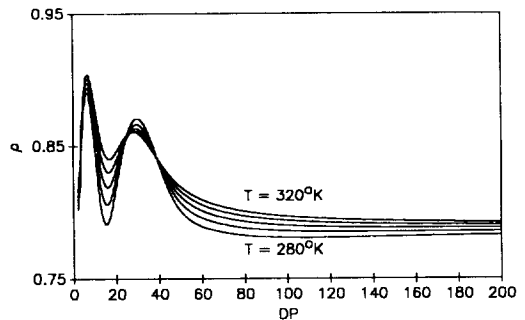


Fig. 4. Dependence of correlation coefficient ρ for syndiotactic PMMA on degree of polymerization.

유사 선형적인 관계가 또다른 형태의 유사 선형적인 관계로 변환을 의미하는 것이다. 따라서, x와 y가 서로 생성 행렬방법으로 계산이 가능한 입체형태에 의존적인 물리적인 성질인 경우, x와 y사이에 한 형태의 선형적인 관계가 다른 형태의 선형적인 관계로 변동될 수 있는가의 확인 수단으로, 중합도와 x와 y의 상관계수를 도시하여 극소치의 존재 유무를 확인함으로써 알 수가 있었다.

입체 불규칙성 PMMA. meso와 racemic dyad가 random하게 배열되어 있는 1000개의 반복단위를 갖는 chain을 Monte Carlo방법을 이용하여 15개 발생시켜 이것을 평균하여 2차 평균 및 4차 평균 모멘트의 무차원비인 $\langle r^4 \rangle / \langle r^2 \rangle^2$, $\langle s^4 \rangle / \langle s^2 \rangle^2$, 그리고 $\langle r^2 s^2 \rangle / \langle r^2 \rangle \langle s^2 \rangle$ 을 구하는데 사용하였다. 본 연구에서 사용된 고분자 chain은 Bernoullian 통계를 적용하여 Monte Carlo방법으로 생성된 것이다. meso의 분율을 0과 1사이에서 0.2씩 증가시키면서 먼저 특성비를 구하여 실험치와 비교하였다. 일반적으로 입체 불규칙성이 증가할수록 특성비의 곡선은 위로 볼록(convex)형으로 특성비의 값은 약간 증가하는 경향을 보이지만, 그 정도는 미미하다고 보고²¹되어 있다. 본 연구에서는 E_α 를 1.0 Kcal/mol 그리고 E_β 를 -0.6 Kcal/mol로 두고 특성비를 구한 결과 실험치와 비교적 잘 일치하였다. 따라서 이것을 근거로 meso 분율을 0과 1 사이에서 0.2씩 증가시키면서 중합도와 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 를 도시한 것이

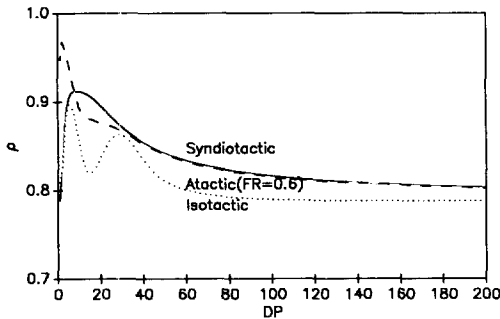


Fig. 5. Dependence of the correlation coefficient ρ for Monte Carlo PMMA chains on degree of polymerization. FR means meso dyad fraction.

Fig. 5이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 신디오택틱 PMMA, meso 분율이 0.6인 아탁틱 PMMA, 이소탁틱 PMMA의 상관계수는 중합도가 200인 경우에 각각 0.788, 0.802, 그리고 0.803으로 수렴됨을 보여주고 있다. 따라서, meso분율이 증가함에 따라, 상관계수 ρ 는 크짐을 알 수 있었다. meso분율을 0.2와 0.4로 변화시키면서 상관계수 ρ 를 구하면 신디오택틱 PMMA의 경우처럼 첫번째 극대치, 극소치, 두번째 극대치, 그리고 수렴과 같은 진동현상을 나타내지만 meso분율이 0.6 이상이 되면 이소탁틱 PMMA와 같은 최대치만 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 6은 중합도의 역수와 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 사이의 관계를 도시한 것으로, 선형의 관계가 성립함을 알 수 있었다. 즉, 중합도를 1000으로 변환시키면서, 신디오택틱 PMMA chain, meso 분율이 20%, 40%, 60%의 아탁틱 PMMA chain 그리고 이소탁틱 PMMA chain의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 를 도시한 것이다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 직선은 0.80 근방으로 수렴함을 보이고 있으며 중합도가 큰 경우에는, 이소탁틱, 아탁틱 그리고 신디오택틱 PMMA의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수는 자유연결 chain과 유사한 거동을 보이고 있음을 의미하는 것이다.

r^2 과 s^2 의 상관계수 ρ 의 온도계수. 앞서 인용한 회전 포텐셜 E_α 와 E_β 를 이용하여 이소탁틱 PMMA와

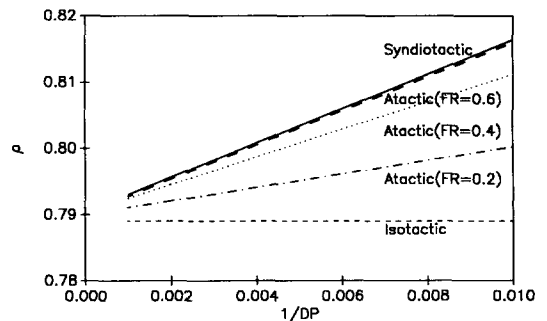


Fig. 6. Dependence of the correlation coefficient ρ for Monte Carlo PMMA chains of 1000 units on inverse degree of polymerization. FR means meso dyad fraction.

신디오택틱 PMMA의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 의 온도 의존성을 조사하였다. Fox²²와 Vasudevan²³ 등은 일반적인 PMMA의 특성비가 온도에 대하여 무관하다고 보고하고 있었다. 신디오택틱 PMMA의 경우 $\ln C_\infty/dT$ 를 Sakurada¹⁹는 $1.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로, Schulz와 Kirste²⁴는 $2.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로, Moore와 Fort²⁵는 $4.0 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로 각각 보고하였다. 즉, 신디오택틱 PMMA의 $\ln C_\infty/dT$ 는 양(positive)의 값을 나타냄을 알 수 있다. 한편, 이소택틱 PMMA의 $\ln C_\infty/dT$ 값을 Sakurada¹⁹는 $-2.3 \times 10^{-3} K^{-1}$ 으로 보고하였다. 즉, 이소택틱 PMMA의 $\ln C_\infty/dT$ 는 음(negative)의 값을 보고하고 있다. 본 연구에서는 중합도가 200, 온도를 280K, 290K, 300K, 310K, 그리고 320K로 변환시키면서 특성비를 구한 결과 신디오택틱 PMMA의 특성비는 각각 7.47, 7.90, 8.28, 8.60, 그리고 8.87로 $\ln C_\infty/dT$ 값이 $4.31 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로 Moore등²⁵의 실험결과와 매우 유사한 양의 값이었다. 또한, 이소택틱 PMMA의 경우는 각각 10.12, 10.02, 9.92, 9.81, 9.70으로 $\ln C_\infty/dT$ 값이 $-1.05 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로 음의 값을 지님을 알 수 있었다. 또, 계산 결과 이소택틱 PMMA는 동일한 온도인 경우 중합도가 증가함에 따라 특성비가 증가하면서 수렴하였다. 반면, 신디오택틱 PMMA인 경우는 온도에 따라 약간의 차이는 있지만 중합도가 14내지 17에서 최대치의 특성비를 보이다가 중합도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보였다. 예로 300K에서는, 중합도가 15에서 특성비가 9.27로 최대치를 보이다가 중합도가 200에서는 8.28로 감소하였다. 유사한 방법으로 280K, 290K, 300K, 310K, 320K로 각각 온도를 변화시킬 경우, 이소택틱 PMMA의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 는 0.803, 0.803, 0.803, 0.804, 0.804이었다. 즉 $\ln \rho/dT$ 는 $1.24 \times 10^{-5} K^{-1}$ 으로 상관계수 ρ 는 거의 온도변화에 무관함을 알 수 있었다. 한편, 신디오택틱 PMMA의 r^2 과 s^2 사이의 상관계수 ρ 는 0.783, 0.786, 0.788, 0.790, 0.792이었다. 따라서, $\ln \rho/dT$ 는 $2.953 \times 10^{-4} K^{-1}$ 로 상관계수 ρ 는 특성비의 온도의존성과 같은 양(positive)의 값이었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P.J.Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley, New York, 1969.
2. P. J. Flory, V. Crescenzi, and J. E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 146 (1964).
3. A. Abe, R. L. Jernigan, and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 631 (1966).
4. A. E. Tonelli, *Macromolecules*, **9**, 547 (1976).
5. A. Abe and J. E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6468 (1976).
6. W. J. Welsh, L. DeBolt, and J. E. Mark, *Macromolecules*, **19**, 2978 (1986).
7. W. L. Mattice and K. Sienicki, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1956 (1989).
8. V. Galiatsatos, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym.Chem.*, **33**(1), 572 (1992).
9. N. A. Neuberger and W. Mattice in Computer Simulation of polymers, R. J. Roe, Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1991.
10. W. L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5512 (1988).
11. P. J. Flory, U. W. Suter, and M. Mutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5733 (1976).
12. R. L. Jernigan and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4185 (1969).
13. A. Pannikottu and W. L. Mattice, *Macromolecules*, **24**, 2644 (1990).
14. P. J. Flory, *Macromolecules*, **7**, 381 (1974).
15. see ref. 1, pp 98.
16. P. J. Flory and A. Abe, *J. Chem. Phys.*, **54**, 135 (1971).
17. H. J. M. Bowen and L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chemical Society, London, 1958.
18. P. R. Sundararajan and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5025 (1974).
19. I. Sakurada, A. Nakajima, O. Yoshizaki, and K. Nakamae, *Kolloid-Z.*, **186**, 41 (1962).
20. P. J. Flory and S. Fisk, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2243 (1966).
21. F. A. Bovey and G. V. D. Tiers, *J. Polym. Sci.*, **44**, 173 (1960).
22. T. G. Fox, *Polymer*, **3**, 111 (1962).
23. P. Vasudevan and M. Santappa, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 483 (1971).
24. G. V. Schulz, W. Wunderlich, and R. Kirste, *Makromol. Chem.*, **75**, 22 (1964).
25. W. R. Moore and R. F. Fort, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 929 (1963).