

회전·성체 모델에 의한 Poly(organophosphazene)의 분자형태

유 동 선* · 이 동 주†

인하대학교 공과대학 고분자공학과, *금호석유화학주식회사 금호화학연구소
(1995년 7월 25일 접수)

Conformational Analysis of Poly(organophosphazene) by Rotational Isomeric State Model

Dong Sun Ryoo* and Dong Choo Lee†

Dept. of Polymer Science and Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

*Kumho Chemical Lab., Korea Kumho Petrochemical Co., LTD., P.O.Box 64,

Yuseong, Taejon 305-600, Korea

(Received July 25, 1995)

요약: Poly[bis(phenylphenoxy)phosphazene] 주연쇄의 회전에 수반되는 에너지변화를 추적하여 분자형태를 규명하였다. 이량체 구조를 모델로 하여 주연쇄를 0°에서 360°까지 10°씩, 그리고 주연쇄 회전각이 변할 때마다 각 5°씩 치환체를 독립적으로 회전시키며 6-12 Lennard-Jones 및 Coulombic potential 에너지를 산출하여 conformational energy surface를 얻었다. Trans, gauche⁺ 및 gauche⁻ 근처에 최저 에너지들이 불연속적으로 분포되어 있는 것으로 미루어 주연쇄의 torsional motion이 자유롭지 못한 것을 확인하였다. 가장 높은 확률로 존재하는 최저 에너지 준위의 회전 이성체 분자크기를 Monte Carlo 법으로 결정하고, 이 값으로부터 지속장(persistence length) q 값이 4.15 nm임을 밝혔다. 이 값은 비섭동상태에서 실험적으로 구한 4.20 nm와 비교적 잘 일치하였다.

ABSTRACT: The conformation of poly[bis(phenylphenoxy)phosphazene](PBPPP) has been analyzed on the dimer structure by using the rotational isomeric state model. The nonbonding interaction energies for each rotational isomers being formed by every 10 degree incremental rotation from 0 to 360 degree have been estimated by the 6-12 Lennard-Jones potential and the Coulombic term. The surfaces of conformational energy and statistical weight thus obtained revealed distributions of low potential energy well over very limited area, which implies the torsional motion of the backbone chain is suppressed. The persistence length q estimated from the molecular dimension ($\langle R^2 \rangle_0 / M$)^{1/2} was found as 4.15 nm and was comparable with 4.20 nm obtained from solution method.

Keywords: poly(organophosphazene), rotational isomeric state model, persistence length.

서 론

Poly(organophosphazene)계 중합체들은¹ 그 동안 많이 합성되어 현재 분리기능을 가진 재료, 광학 재료, 전기 전자용 재료, bio 재료, 또는 의료용 재료로서의 이용을 목적으로 많은 연구들이 진행되고 있

다.²⁻⁶ -P=N- 골격구조에 각종 기능성 치환체가 쉽게 도입됨을 고려할 때 이 중합체를 이용하는 신기능성 재료의 출현가능성은 대단히 크다.

본 연구는 새로운 재료 개발을 위한 기초적 자료가 분자개개의 특성과 구조와 물성과의 관계에 기초한 분자설계임을 고려하여 새롭게 합성한 poly[bis

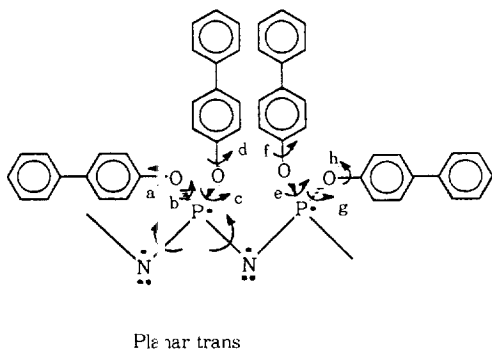
(phenylphenoxy)₂hosphazene](PBPPP)의⁷ 비섭 동분자형태 및 그의 분자크기를 Rotational Isomeric State Model(RISM)에 근거하여 결정함을 목적으로 하였다. 이량체 구조를 모델로 하여 각 회전 이성체들에 대한 6-12 Lennard-Jones potential 및 Coulombic potential 에너지를 계산하여 energy surface 및 statistical energy surface를 얻어 주연쇄의 torsional motion의 용이도를 검토하였으며, Monte Carlo 법으로 비섭동 연쇄의 크기를 결정, 이것으로부터 지속성 q 를 산출하고 그 결과를 용액론적 실험결과와⁷ 비교하였다.

모델 및 에너지 계산방법

Energy surface를 얻기 위한 모델은 5개의 원자로 되는 주연쇄와 치환체로 되는 이량체 구조를 대상으로 하였으며 아래의 Scheme 1에 나타내었다. 여기서 얻은 결과를 9쇄전체에 확장하는 방법을 사용하였다. Table 1에는 이 중합체의 결합각 및 결합길이를⁸ 종합하였다. 회전 이성체들의 Lennard-Jones potential 에너지는 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$U_{ij} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

여기서 A_{ij} 는 Pitzer의 방법,⁹ 즉 $A_{ij} = [3/2eh/m^{1/2} \alpha_i \alpha_j] / c_{ij}$, $c_{ij} = (\alpha_i / N_i)^{1/2} + (\alpha_j / N_j)^{1/2}$ 으로 구하였다. α 는 원자분극률로 Ketelaar의¹⁰ data를 이용



Scheme 1. Model structure.

Table 1. Bond Angles and Bond Lengths Used in the Model

	Bond Angle(Degree)	Bond Length(nm)
N-P-N	118	
P-N-P	130	
N-P-O	109.5	
O-P-O	110.1	
P-O-C	123.2	
P-N		0.156
P-O		0.158
O-C		0.141
C-C		0.137
C-H		0.100

하였고 N 은 유효전자수로 Scott등의 방법으로¹¹ 추산하였다. B_{ij} 는 Braut 등의 방법,¹²

$$\text{즉 } B_{ij} = \frac{A_{ij} R_o^6}{2}, R_o = \gamma_i^o + \gamma_j^o + 0.2 \text{에 의하여 구하였다.}$$

r^o 는 van der Waals반지름으로 Bondi의¹³ 값들을 이용하였다. Coulombic potential 에너지는

$$V_{ij} = k \frac{Q_i Q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

에 의하여 계산하였으며, 부분전하 Q 는 Smyth의 방법으로,¹⁴ 유전상수 ϵ 은 4.0 λ , 그리고 k 값은 332.0 kcal/mol을 사용하였다. 에너지 계산의 출발점은 all trans(0°, 0°)구조로부터 시작하였고, 주연쇄의 결합 ϕ_i 와 ϕ_{i+1} 을 각각 독립적으로 10°씩, 그리고 치환체들은 주쇄가 회전할 때마다 5°씩 회전시켜 계산하였다. 포텐셜 에너지 값들을 계산하기 위한 parameter 및 Q 값들은 Allcock 등이¹⁵ 발표한 값들을 이용하였고 그들을 Table 2에 종합하였다.

회전 이성체들의 존재비율(statistical weight)¹⁶ Z 는

$$Z = \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right]$$

을 이용하였고, 25 °C와 50 °C(θ 온도)의 Z 값으로 각각 statistical weight surface를 얻어 비교 하였다.

컴퓨터가 발생시키는 난수를 이용하여 통계적 분석을 시도하는 Monte Carlo 방법으로 비섭동분자 크기를 구하였다. 비섭동상태(θ 온도)에서의 존재비율

Table 2. Parameters Employed in the Potential Calculation

Atom or Group	γ (nm)	$\alpha \times 10^{24} \text{cm}^3$	N	Q
N	0.155	1.15	6.0	-0.32
P	0.180	2.80	14.1	0.82
O	0.152	0.64	7.0	-0.25
CH(aromatic)	0.177	1.72	6.0	0.0

을 확률로 변환시켜 table을 작성하고 난수를 원하는 만큼 발생시켜 비섭동 분자크기를 결정하였다. 분자량 30만~130만 g/mol에 대하여 20회 계산한 결과를 평균하였다.

계산수행 환경은 CPU-80486, main memory-16M byte 및 사용 프로그램은 Mathematica ver 1.2 및 MS-fortran 5.0이었다.

결과 및 고찰

PBPPP의 U_{ij} 및 V_{ij} 산출을 위한 파라미터 값들은 Table 2의 값을 이용, 계산하여 Table 3에 종합하였다. 이들 값들로부터 각 회전 이성체가 나타내는 에너지 표면을 Figs. 1~6에 나타내었다. Fig. 1은 주연쇄의 회전 ϕ 와 ϕ_{i+1} 이 각각 0° 부터 360° 까지 각 10° 씩 회전하고 각 회전각에서 치환체가 5° 씩 회전함에 따른 회전 이성체들의 U_{ij} 에너지 표면을 삼차원으로 나타낸 그림이다. 그림 전체에서 에너지 고저 차가 극히 심한 것을 볼 수 있고 최저 에너지 부위가 좁은 지역 내에 편재되어 있음을 알 수 있다. 실제로 회전에 따른 형태이성질체가 존재할 수 있기 위하여는 포텐셜 에너지가 10 kcal/mol 이하이어야 하지만 PBPPP인 경우 에너지 고저 차가 10000 kcal/mol 이상의 부위가 나타났다. 그러므로 Fig. 2에는 10 kcal/mol 이하의 포텐셜 에너지 부위를 평면적으로 나타내었고, 그림에서 최저 에너지 부위가 어느 한 영역에 넓게 분포되어 있는 것이 아니고 국부적으로 연속적인 띠의 형태를 지니고 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 어느 한 형태이성질체가 회전에 의하여 다른 형태이성질체로 이행하기 곤란함을 뜻하며, 연쇄의 회전운동이 극히 제한적임을 알 수 있게 한다. 즉, Fig. 2에 의한 trans 영역(0° , 360°)과 gauche⁺ 및 gauche⁻ 영역($0^\circ \sim 60^\circ$, 120°

Table 3. Interaction Parameters

Interaction (i...j)	$A_{ij} \times 10^{-6}$ kcal·mol ⁻¹ ·nm ⁶	$B_{ij} \times 10^{-16}$ kcal·mol ⁻¹ ·nm ¹²	$Q_i Q_j$
N...N	548.3	35.4	0.1024
N...P	1323.0	132.4	-0.2624
N...O	361.0	22.1	0.0800
N...CH	737.8	70.2	0.0000
P...P	3193.0	480.7	0.6724
P...O	869.7	82.7	-0.2050
P...CH	1782.0	255.8	0.0000
O...O	245.9	14.2	0.0625
O...CH	477.0	43.1	0.0000
CH...CH	1002.9	137.1	0.0000

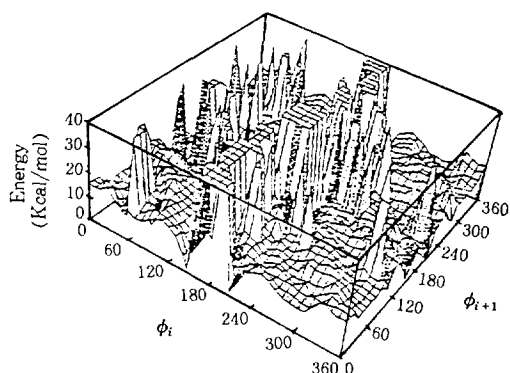


Fig. 1. Three dimensional energy surface for PBPPP drawn by Lennard-Jones potential energy.

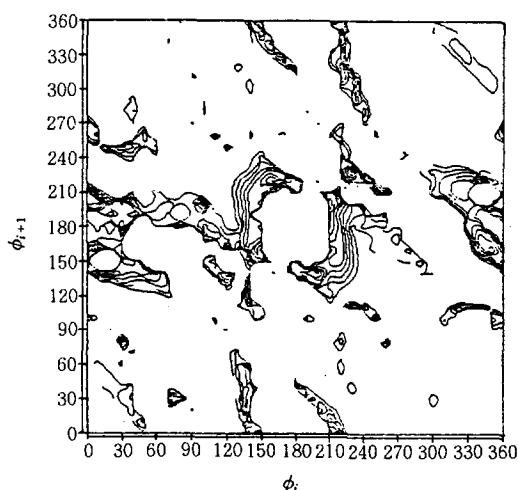


Fig. 2. Two dimensional energy diagram for PBPPP drawn by Lennard-Jones potential energy.

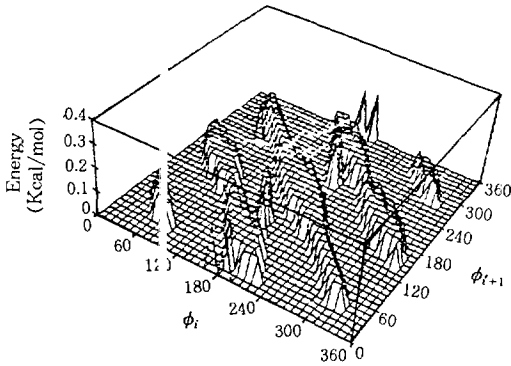


Fig. 3. Three dimensional energy surface for PBPPP drawn by Coulombic potential energy.

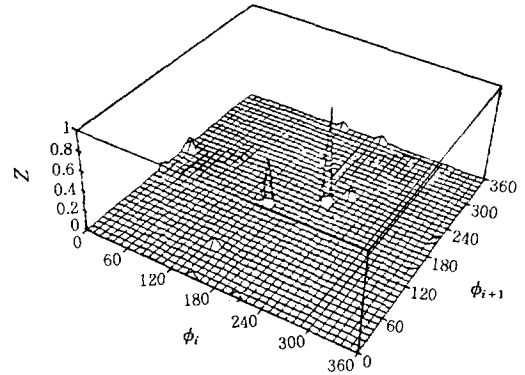


Fig. 5. Statistical weight map for PBPPP at 25°C in the Z range from 0 to 1.

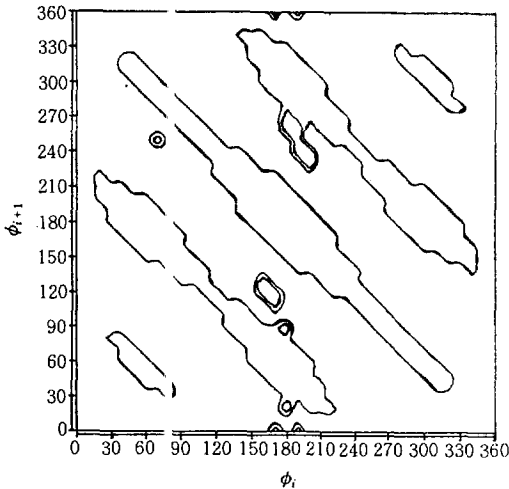


Fig. 4. Two dimensional energy diagram for PBPPP drawn by Coulombic potential energy.

~160°, 190°~240°, 300°~360°)에 주로 낮은 에너지 부위가 제각각으로 분포되어 있는 것으로 보아 주연쇄의 형태가 planar trans 혹은 나선형을 이루어 연쇄에 경직성을 부여할 가능성이 있음을 예측하게 한다. 이러한 사실은 PBPPP의 T_g 가 85°C, 그리고 T_m 이 280.3°C라는 실험결과가¹⁷ 입증하고 있다.

Figs. 3과 4는 V_{ij} 에 의한 에너지를 3차원 및 평면적으로 나타내었다. 그림에서 보면 ϕ_i 및 ϕ_{i+1} 모든 회전각에서 에너지 장벽이 형성되어 있어 U_{ij} 와는 서로 상이한 양상을 나타내고 있다. 그러나 그

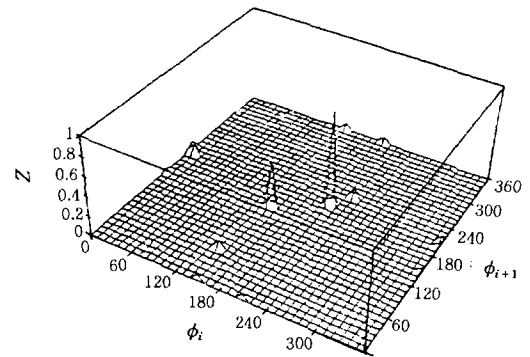


Fig. 6. Statistical weight map for PBPPP at 50°C in the Z range from 0 to 1.

장벽의 높이가 대부분 0.4 kcal/mol 이하로 회전 장애 포텐셜이 크지 않음을 알 수 있다. 즉, Coulombic potential 에너지는 U_{ij} 에 비하여 PBPPP 주연쇄 분자 형태 결정에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Figs. 5와 6에는 25°C와 50°C(θ 온도)에서의 PBPPP 각각의 statistical weight surface를 나타내었다. 이 그림들은 가장 높은 확률로 존재할 수 있는 회전 이성체의 존재 비율을 1로 취하고 그이외의 가능한 형태 이성질체들의 비율을 나타낸 것이다. 두 그림 모두에서 가장 뚜렷한 확률로 나타나는 회전 이성체들의 회전각은 $\phi_i = 210 \pm 10^\circ$, $\phi_{i+1} = 200 \pm 10^\circ$ 및 $\phi_i = 150 \pm 10^\circ$, $\phi_{i+1} = 159 \pm 10^\circ$ 이다. Four statistical weight model에 의한 회전 이성체들, 즉

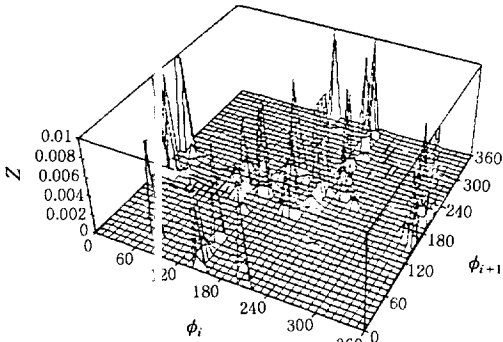


Fig. 7. Statistical weight map for PBPPP at 50 °C in the Z range from 0 to 0.01.

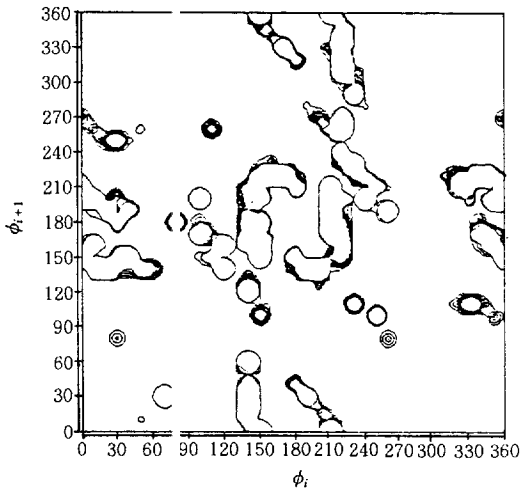


Fig. 8. Two dimensional statistical weight map for PBPPP at 50 °C in the Z range from 0 to 0.01.

trans, gauch⁺, cis 및 gauch⁻의 회전각 ϕ 가 근사적으로 각각 0°, 30°, 180° 및 230°임¹⁸ 고려하면 위의 형태 이성질체들은 gauch⁻와 gauch⁺ 형태에 접근되어 있음을 알 수 있다. Planar trans구조보다 이런 gauch구조를 선호하는 이유는 이웃 치환체들 간의 거리가 더 멀리 떨어질 수 있기 때문인 것으로 해석되었다.

Fig. 7은 50 °C (θ 온도)에서 존재비율의 범위를 0~0.01로 하여 얻은 statistical weight surface이고 Fig. 8은 그것을 평면적으로 나타낸 그림이 존재비율을 이렇게 확대하였을 때 Fig. 5에서는 관찰할 수 없었던 회전 이성체들이 비록 낮은 확률이지만 존

재할 수 있음을 확인할 수 있고, 근사적으로 다음의 회전각들에서 관찰할 수 있다.

$$\begin{aligned} \phi_i &= 0 \pm 60^\circ, \phi_{i+1} = 150 \pm 20^\circ, 200 \pm 20^\circ, 250 \pm 20^\circ \\ \phi_i &= 150 \pm 20^\circ, \phi_{i+1} = 30 \pm 30^\circ, 200 \pm 40^\circ, 340 \pm 20^\circ \\ \phi_i &= 210 \pm 30^\circ, \phi_{i+1} = 30 \pm 20^\circ, 180 \pm 60^\circ, 330 \pm 30^\circ \\ \phi_i &= 340 \pm 20^\circ, \phi_{i+1} = 110 \pm 10^\circ, 150 \pm 20^\circ, 210 \pm 20^\circ \end{aligned}$$

이것은 PBPPP 주연쇄가 취할 수 있는 형태가 제한된 영역 내에서 trans, gauch⁻ 및 gauch⁺ 형태 이외에 비록 낮은 확률이지만 cis형의 구조도 일부 취할 수 있다는 것으로 해석할 수 있게하며, 이런 원인들이 PBPPP 주연쇄의 경직성을 일부 완화하여 유연성을 부여, 전체적으로 반굴곡성 연쇄의 거동을 나타내게 하는 것으로 해석할 수 있게 하였다.

분자량 30만~130만 g/mol에 해당하는 PBPPP의 연쇄들에 대하여 Monte Carlo방법으로 비섭동연쇄의 분자크기 $(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M})^{1/2}$ ($\langle R^2 \rangle_0$ 는 비섭동상태에서의 양말단 자승거리, M은 평균 분자량)를 20회 계산, 평균한 값 0.0799 nm를 얻었고, 이 연쇄의 shift factor $M_L = 1300 \text{ nm}^{-17}$ 이라 하였을 때 산출되는 지속장(persistence length) q 값은 4.15 nm이었다. 이 값은 용액론적 실험으로 구한 값 4.20 nm와 잘 일치하였으며 반굴곡성의 정도는 poly(1-phenyl-1-propyne)의 3.80 nm와¹⁹ 비교되었고, 전형적 굴곡성 연쇄인 polystyrene 1.10 nm 값보다는²⁰ 훨씬 큰 것임을 확인하였다.

결론

RIS 모델에 의한 PBPPP연쇄의 평균적 분자형태를 Lennard-Jones potential 및 Coulombic potential 에너지 계산으로 결정하여 반굴곡성연쇄의 거동을 나타내는 것으로 확인하였다. Conformational energy surface와 statistical weight surface로부터 연쇄 회전이 극히 제한된 영역에 한정되어 있음을 관찰할 수 있었고, 유연성의 원인은 비록 낮은 확률이지만 극히 제한된 영역에서 cis형의 형태 이성질체가 존재할 수 있기 때문인 것으로 해석되었다. 특히 본 PBPPP연쇄의 형태 결정에 결정적인 영향을 미치는

인자는 Lennard-Jones potential의 반발력임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *JACS*, **87**, 4216 (1965).
2. R. E. Singler, R. A. Willingham, R. W. Lenz, A. Furukawa, and H. Finkelmann, *Macromolecules*, **20**, 1727 (1987).
3. M. Thakur, *Macromolecules*, **21**, 661 (1988).
4. P. D. Marco, G. Giro, S. Lora, and M. Gleria, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **188**, 439 (1985).
5. M. Kajiwara, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1360 (1988).
6. U. S. Pat. 4,251,215 : 4,543,379.
7. D. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **3**, 351 (1992).
8. H. R. Allcock, R. W. Allen, and J. J. Meister, *Macromolecules*, **9**, 910 (1975).
9. K. S. Pitzer, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 59 (1959).
10. J. Ketelaar, "Chemical Constitution", p.92, Elsevier, New York, 1958.
11. R. A. Scott and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2209 (1965).
12. D. A. Braut, W. G. Miller, and P. J. Flory, *J. Mol. Biol.*, **23**, 47 (1967).
13. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
14. C. P. Smyth, "Dielectric Behaviour and Structure", p.289-311, McGraw-Hill, New York, 1955.
15. R. W. Allen and H. R. Allcock, *Macromolecules*, **9**, 956 (1976).
16. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley and Sons, New York, 1969.
17. R. J. Iora, Jr. and J. H. Magill, *Macromolecules*, **23**, 2359 (1990).
18. E. Saiz, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **25**, 1565 (1987).
19. T. Y. Hario, A. Teramoto, T. H. Sato, T. Norisuye, T. Masuda, and T. N. Higasimura, *Polym. J.*, **23**, 925 (1991).
20. T. Oyama, K. Shiokawa, and K. Baba, *Polym. J.*, **13**, 167 (1981).