

폴리페닐렌숙시네이트 입체배좌의 통계적 해석

육지호 · 류동일^{†*} · 조원호 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과

(1999년 1월 7일 접수)

Conformational Statistics of Poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc)

Ji Ho Youk, Dong Il Yoo^{†*}, Won Ho Jo, and Wan Shik Ha

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.chonnam.ac.kr

(Received January 7, 1999)

요약: 폴리페닐렌숙시네이트 (PPSc)의 각 결합의 통계적 가중치를 실험적으로 결정된 PPSc의 비섭동 크기 (K_g)를 바탕으로 결정하였다. 결정된 통계적 가중치는 $\gamma=1$, $\sigma_x=1.4$, $\sigma_y=1.4$ 그리고 $\omega_{\eta_x}=0.1$ 이었다. 이 가중치를 이용하여 PPSc 용융시의 분자내에서 입체형태의 변화에 의한 엔트로피의 변화 (ΔS_{conf})와 용융 엔탈피의 변화 (ΔE_{conf}) 그리고 PPSc 사슬의 비섭동 크기의 온도 의존성을 계산하였다. 계산된 ΔS_{conf} 는 PET와 PPSc가 큰 차이가 없었으며 ΔE_{conf} 는 PET가 양의 값을, PPSc가 음의 값을 가졌다. 또한 비섭동 크기의 온도 의존성은 PET는 양의 값을 갖는데 반하여 PPSc의 경우는 음의 값을 보였다.

ABSTRACT: The statistical weight parameters of poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc) were determined by the best fit of K_g which was determined by experiment, and found to be $\gamma=1$, $\sigma_x=1.4$, $\sigma_y=1.4$ and $\omega_{\eta_x}=0.1$. The change of conformational entropy (ΔS_{conf}) and enthalpy (ΔE_{conf}) of fusion, and the temperature dependence of unperturbed dimension of PPSc were calculated. Even though ΔS_{conf} of poly(ethylene terephthalate) (PET) and PPSc were close to each other, the ΔE_{conf} of PET was positive but that of PPSc was negative. For the temperature dependence of unperturbed dimension, PET showed positive value contrary to negative value for PPSc.

Keywords: poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc), unperturbed dimension, conformational statistics, conformational entropy and energy of fusion, temperature dependence of unperturbed dimension.

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)와 에스테르기의 결합방향만이 반대인 poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc)는 PET와는 다른 여러 특성을 갖는다.¹⁻⁵ 이에 대한 연구로 PPSc의 θ 조건과 비섭동 크기를 다양한 용매와 온도에서의 고유점성도의 측정을 통

하여 결정하였는데^{4,5} PPSc의 용해성은 PET보다 좋지 않았으며, dichloroacetic acid, *m*-cresol/1,1,2,2-tetrachloroethane (5/5 w/w), phenol/1,2-dichloroethane (7/3 w/w), 그리고 phenol/*m*-cresol (5/5 w/w)의 용매에서 결정된 PPSc의 θ 온도는 8.7~60 °C의 범위에 있었다. 이들 각 용매와 θ 온도로부터 결정된 PPSc의 비섭동 크기의 값을 나타내는 K_g =

$[\eta]_0/M^{1/2}$ 값은 $29 \sim 33.5 \times 10^{-4}$ (dL/g)이었고 이로 부터 계산된 계층평균 크기비 ($\langle r^2 \rangle_0/M$) $_{\infty}$ 는 1.10~1.22였다. 이 K_p 값은 PET의 K_p 값, $22 \sim 25 \times 10^{-4}$ (dL/g)보다 커서 PPSc가 PET보다 더 강직한쇄임이 밝혀졌다.

일반적으로 많은 선형 고분자의 비섭동 크기는 사슬의 구조와 이에 따른 각 결합의 회전 장애로 관련지어 해석되고 있다. 회전 이성체 (rotational isomeric state, RIS) 모델은 이러한 관계의 해석에 이용되어 왔는데 이 모델을 바탕으로 한 통계적 처리는 Flory와 Jernigan에 의해서 발전되었다.^{6,7} 이러한 방법을 통해서 고분자의 비섭동 크기, 비섭동 크기의 온도 의존성 그리고 용융시 분자내 입체형태의 변화에 의한 엔트로피와 엔탈피의 변화를 계산할 수 있는데 polyethylene (PE), polyisobutylene, polypeptide, poly(oxymethylene) (POM), poly(oxyethylene) (POE), polybutadiene, 지방족 polyesters, 지방족 polyamides, 그리고 polyisoprene (PIP) 등에 대한 연구 결과가 보고되어 있다.⁸⁻¹³ PPSc의 경우도 RIS 모델을 이용 이러한 관계의 해석이 가능하는데 이를 위해서는 PPSc 각 결합의 통계적 가중치의 결정이 선행되어야 한다. 선행 연구에서⁴ 실험적으로 결정된 PPSc의 비섭동 크기는 RIS 모델에 의한 통계적 처리에 필요한 결과로 PPSc 내의 각 결합의 통계적 가중치를 결정하는데 중요한 정보로 이용될 수 있다.

이 연구에서는 PPSc의 비섭동 크기를 바탕으로 PPSc 반복단위내의 각 결합의 통계적 가중치를 결정하였으며 이를 이용하여 PPSc의 용융시 분자내 입체형태의 변화에 의한 엔트로피와 엔탈피의 변화 그리고 비섭동 크기의 온도 의존성을 구하고 실험치와 비교 해석하였다.

실 험

PPSc의 구조 결정. PPSc의 입체형태에 관한 연구를 위해서는 먼저 PPSc의 구조에 대한 정확한 정보를 바탕으로 하여야 한다. 본 연구에서 PPSc의 각 결합의 길이와 결합각은 유사한 결합을 가지는 분자의 결정상의 분석 결과를 종합 평균하여 결정하였다. Table 1에는¹⁴⁻²⁴ PPSc와 유사한 결합을 가지는 분자

Table 1. Crystallographic Data for PPSc

	source ^a						
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
bond lengths (Å)							
C _b ^b -O2	1.41	1.40	1.40	1.41	1.41		
O2-C3	1.36	1.36	1.36	1.36	1.35		
C3-C4	1.50	1.49	1.50	1.50		1.49	
C4-C5	1.51					1.52	1.53
bond angles (deg)							
C _b ^b -O2-C3	62	63	62	63	64	67	
O2-C3-C4	70	69	69	69	68	67	
C3-C4-C5	68					67	66

^a Crystal structure molecules: 1) diphenyl succinate, 2) 2-acetoxy-6-methyl-benzoic acid, 3) 2-acetoxy-3-methylbenzoic acid, 4) 9-acetoxy-10-(4-acetoxyphenyl) anthracene, 5) phenylbenzoate, 6) poly(ethylene succinate), 7) poly(trimethyl succinate). ^b Carbon of benzene.

들의 결합의 길이와 결합각을 나타내었다. 이들 값의 평균치로부터 PPSc의 각 결합의 길이와 결합각을 결정하였으며 Table 2에 이 결과를 종합하였다. Fig. 1은 PPSc의 반복단위를 그린 것으로 반복단위내의 각 원자에 번호를 순서대로 붙였다. 여기서 l_1 는 $i-1$ 과 i 원자 사이의 결합거리를 나타내고 θ_1 는 $i-1$ 과 i 원자 결합과 i 와 $i+1$ 원자 사이의 결합각을 나타낸다. 따라서 Table 2의 결과를 가지고 설명하면 $l_1 = l_3 = 1.36$ Å, $l_4 = l_6 = 1.50$ Å, $l_5 = 1.53$ Å이다. $\theta_1 = \theta_2 = 63^\circ$ 는 PET와 가장 큰 차이를 보이는 결합각이며 $\theta_3 = \theta_6 = 69^\circ$, 그리고 $\theta_4 = \theta_5 = 68^\circ$ 로 결정하였다. l_2 의 길이는 벤젠고리의 크기에 C_b-O결합의 길이를 1.41 Å으로 잡고 계산하여 5.60 Å으로 결정하였다. 여기서 C_b는 O와 가장 가까운 벤젠고리의 탄소 원자를 나타낸다. PPSc는 벤젠 고리와 C=O결합까지의 공명으로⁴ PPSc의 C_b-O결합의 길이가 PET의 C_b-O결합의 길이에 비하여 0.07 Å 짧은 것을 감안하여 l_2 의 길이가 PET에 비하여 0.14 Å 정도 짧은 것으로 계산하였다.

통계적 가중행렬. Flory 등은²⁵ 보고된 PET의 비섭동 크기를 바탕으로 PET 사슬의 반복단위내의 각 결합의 회전 이성질 상태의 통계적 가중치를 실험치와 계산치를 비교하여 결정하였다. 이미 결정된 PPSc의 비섭동 크기를 이용하여 PPSc 각 결합의 통계적 가중치를 결정하기 위하여 Flory에 의한 통계적 계산 방식을 이용하였다. 계산과 실험의 비섭동

Table 2. Structural Data of PPSc

bond length (Å)	bond angle (deg)
$l_{C^*-O} = l_1 = l_3 = 1.36$	$\theta_1 = \theta_2 = 63$
$l_{C^*-C} = l_4 = l_6 = 1.50$	$\theta_3 = \theta_6 = 69$
$l_{C-C} = 1.53$	$\theta_4 = \theta_5 = 68$
$l_{C-H} = 1.09$	$\pi - \angle CCH = 71$
$l_{C^*=O} = 1.19$	$\pi - \angle OCO = 56$

C* : Carbonyl carbon.

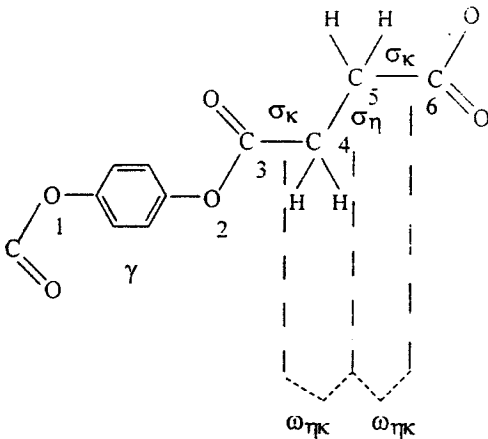


Figure 1. The repeat unit of poly(*p*-phenylene succinate). Atoms are numbered in serial order within a unit and statistical weights are indicated.

크기의 비교는 제곱평균 크기비를 이용하였다. Flory는 PET의 경우 분자내의 에스테르 결합은 부분적 이중결합의 특성을 가지고 있어 트란스 상태를 유지한다고 판단하였다. 아마이드 결합도 이와 같은 경우에 따르는데 그 통계적 가중행렬은 고분자의 반복단위에 따라 반복 연산된다. 따라서 PPSc도 PET의 경우와 같이 에스테르 결합은 부분적 이중결합의 특성을 가지고 있어 트란스 상태를 유지한다고 가정할 때, 아래와 같은 6개의 통계적 가중행렬이 PPSc의 반복단위에 따라 반복되어 연산된다.

$$U_1 = 1 \tag{1}$$

$$U_2 = [1 \ \vee] \tag{2}$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

$$U_4 = [1 \ \sigma_\kappa \ \sigma_\kappa] \tag{4}$$

$$U_5 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \\ 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & \sigma_\eta \omega_{\eta\kappa} & \sigma_\eta \end{bmatrix} \tag{5}$$

$$U_6 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\kappa & \sigma_\kappa \\ 1 & \sigma_\kappa & \sigma_\kappa \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & \sigma_\kappa \omega_{\eta\kappa} & \sigma_\kappa \end{bmatrix} \tag{6}$$

여기서 결정해야 할 통계적 가중치들은 γ , σ_κ , σ_η , 그리고 $\omega_{\eta\kappa}$ 로서 이미 다른 고분자의 연구에서 확인한 통계적 가중치 및 그 범위를 본 연구의 통계적 가중치를 결정하는데 적용하였다.

가능한 통계적 가중치의 범위를 잡는 방법으로 그 결합의 일차와 이차의 상호 작용거리를 회전 이성상태에서 계산하여 이를 바탕으로 고쉬와 트란스 상태의 우세성을 추론하였다. 먼저 PPSc의 O-CO-CH₂-CH₂ 결합의 경우 앞에서 결정한 결합 거리와 결합 각을 이용하여 고쉬 상태에서 계산한 일차 상호 작용거리는 2.90 Å이고 이 때 가장 가까운 원자 사이(O--H)의 거리는 2.54 Å이다. POM계 고분자의¹² O-CH₂-CH₂-CH₂ 결합의 일차 상호 작용거리는 2.88 Å이고 가장 가까운 원자 사이(O--H)의 거리는 2.52 Å일 때, 통계적 가중치를 1.39로 결정한 것과 비교하여 PPSc의 경우 O-CO-CH₂-CH₂ 결합의 통계적 가중치 σ_κ 를 1.4로 정하였다 (Table 3). CO-CH₂-CH₂-CO 결합의 경우는 일차 상호 작용거리는 3.0 Å이고 가장 가까운 원자 사이(O--O)의 거리는 2.79 Å으로 O-CO-CH₂-CH₂ 결합보다는 멀지만 산소 원자의 반데르발스 지름이 큰 것을 고려하여 σ_κ 와 비슷한 값을 가질 것으로 예상되어 σ_η 를 1~1.5 범위로 결정하였다. γ 는 PET와 같이 고쉬와 트란스형의 동등한 가능성으로 1로 두어 계산하였다. 그리고 PET 경우의 2.53 Å이나 나일론 6이나 나일론 66 경우의 2.69~2.86일 때 0.1로 계산한 연구 결과를²⁶ 바탕으로 하여 이차 상호작용 거리(CO--O)가 2.64 Å인 PPSc의 $\omega_{\eta\kappa}$ 는 0.1로 결정하였다.

결과 및 고찰

통계적 가중치 σ_η 의 결정. PPSc의 통계적 가중치

Table 3. Nonbonded Interactions

angle rotated <i>gauch</i> (120°)	interacting group	intergroup distance (Å)	distance for nearest atom pair (Å)	statistical weight
first-order interactions				
ϕ_4, ϕ_6	CO---CH ₂	2.90	2.54(O---H)	$\sigma_\kappa = 1.4$
ϕ_5	CO---OC	3.00	2.79(O---O)	$\sigma_\nu = 1 \sim 1.5$
second-order interaction				
ϕ_4, ϕ_5, ϕ_6^a	CO---O	2.64		$\omega_{\nu\kappa} = 0.1$

^a Angle pair g+g- or g-g+.

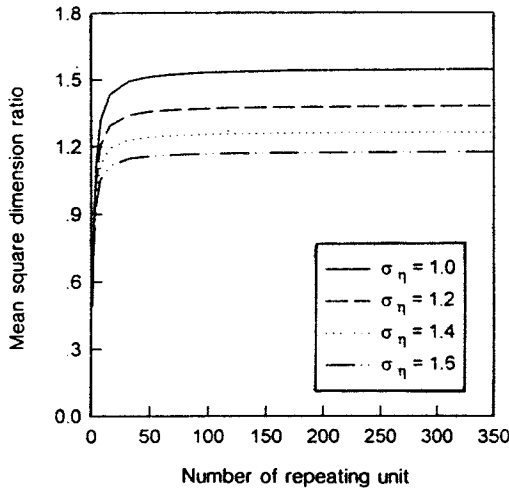


Figure 2. Variation of mean square dimension ratio as a function of statistical weight parameter σ_ν .

중에서 결정해야 할 값은 σ_ν 로 $\gamma=1$, $\sigma_\kappa=1.4$, 그리고 $\omega_{\nu\kappa}=0.1$ 을 대입하고 Flory에 의한 통계적 계산 방식으로 σ_ν 값을 변화시키면서 제곱평균 크기비를 계산하였다. 계산 결과를 Fig. 2에 이미 결정한 실험치와 비교하여 나타내었다. 여기에서 σ_ν 가 증가하면 즉, 고수 상태가 우세해지면 제곱평균 크기비가 감소하는데 $\sigma_\nu=1.5$ 일 때 제곱평균 크기비는 1.19 \AA^2 (gmolwt)⁻¹로 실험적으로 결정한 PPSc의 제곱평균 크기비 1.10~1.22에 근접한 결과를 보이고 있다. 그러나 PET의 O-CH₂-CH₂-O 결합의 일차 상호 작용 거리는 2.90 Å 이고 가장 가까운 원자사이 (O---H)의 거리는 2.90 Å 일 때, 통계적 가중치를 1.5로 결정한 것과 비교할 때 PPSc의 경우는 통계적 가중치 σ_ν 를 1.4로 잡는 것이 더 타당하다. $\sigma_\nu=1.4$ 인 경우 PPSc

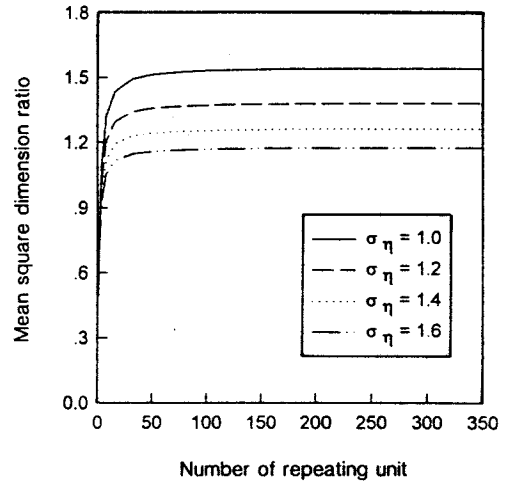


Figure 3. Mean square dimension ratios calculated as a function of chain length for different values of statistical weight parameter σ_ν .

의 제곱평균 크기비는 1.25 \AA^2 (gmolwt)⁻¹로 실험 오차 범위안에 들어가는 값으로 판단된다. 따라서 가정치와 실험치와 비교하여 최종적으로 결정된 통계적 가중치는 $\gamma=1$, $\sigma_\kappa=1.4$, $\sigma_\nu=1.4$, 그리고 $\omega_{\nu\kappa}=0.1$ 이다. Fig. 3은 이미 결정한 통계적 가중치 $\gamma=1$, $\sigma_\kappa=1.4$, 그리고 $\omega_{\nu\kappa}=0.1$ 과 여러 가지의 σ_ν 값을 가지고 PPSc의 반복단위에 따라 계산한 제곱평균 크기비이다. 어느 경우나 반복단위 수가 어느 이상이 되어야 일정한 값을 가지게 되는데 반복단위 수 30일 때 점근선과 2.5% 오차 범위안으로 접근하였다. Fig. 4는 각 통계적 가중치 γ , σ , 그리고 $\omega_{\nu\kappa}$ 와 PET와 가장 큰 차이를 보이는 결합각 θ_1 의 변화에 따른 PPSc의 제곱평균 크기비의 변화를 보여주고 있다. 이 결과를 종합하여 Table 4에 나타내었는데 각 통계적 가중치의 변화보다는 결합각의 변화가 PPSc의 제곱평균 크기비에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

분자내 입체형태의 변화에 의한 엔트로피와 엔탈피의 변화. Tonelli는¹¹ PET와 PPSc가 다른 선형 지방족 에스테르 고분자보다 용점이 높은 것은 일차적으로 이 고분자들의 용해열이 크고, 내부적으로는 낮은 에너지의 결정 형태 구조를 가지기 때문으로 생각하고 RIS 모델을 통한 계산을 이용하여 해석하여 보았다. 또한 지방족으로 이루어진 나일론 6이나 나일

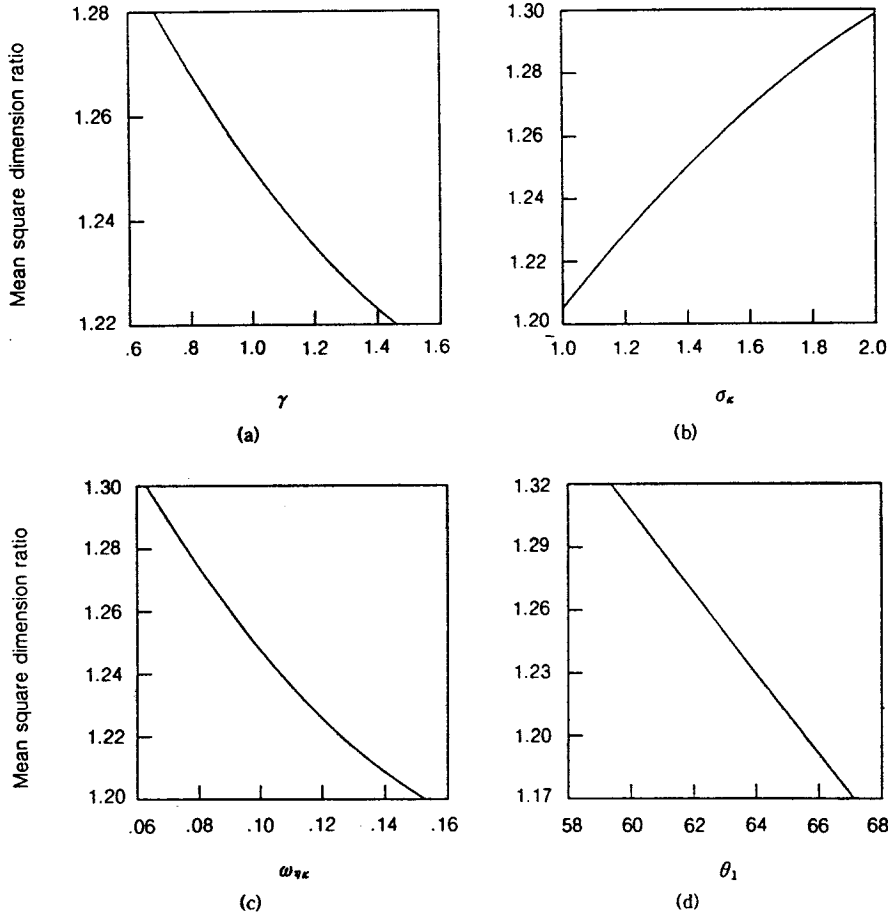


Figure 4. Variation of mean square dimension ratio as a function of statistical weight parameters and bond angle: (a) γ , (b) σ_k , (c) ω_k , and (d) θ_1 .

론 66의 경우도 RIS 모델을 통한 계산을 통하여 지방족 에스테르보다 높은 용점을 가지는 것을 해석하려 시도하였으나 이를 잘 설명하는 결과를 얻지는 못하였는데 이것은 이들 고분자의 결정 상태의 입체배좌의 무질서나 다결정 형태에 기인하는 것으로 설명하였다.¹² 한편 PE, POE, POM, PET, cis-PIP, trans-PIP, 그리고 polytetrafluoroethylene (PTFE) 등의 경우도 일정 부피에서 녹을 때의 엔트로피의 변화를 계산하고 실험치와 비교하여 보았는데, PE, POE, POM, 그리고 PET의 경우는 실험치에 근접하는 계산치가 얻어졌지만 cis-PIP와 PTFE의 경우는 실험치보다 월등히 큰 계산치가 얻어졌다.¹³ 이것은 위의 경우처럼 결정상태를 완전한 입체형태의 질서로 생각

해서 일정 부피에서의 엔트로피의 변화를 크게 평가했기 때문인데 PTFE같은 경우는 다른 몇 가지(의) 선형 고분자처럼 다결정 형태를 취하고 있다.

결정성 고분자가 용점에서 녹을 때의 분자내의 입체형태의 변화에 의한 엔트로피의 변화는 실험적으로 구해진 엔트로피 변화 (ΔS_0)를 다음과 같이 나누어 평가할 수 있다.^{12,13}

$$\Delta S_0 = \Delta S_v + (\Delta S_0)_v \quad (7)$$

여기서 ΔS_v 는 용융시 부피 팽창에 의한 엔트로피의 변화이고, $(\Delta S_0)_v$ 는 일정 부피에서 녹을 때의 엔트로피의 변화이다. 용융시 엔트로피의 변화에 미치

Table 4. Coefficients Expressing Dependence of Mean Square Dimension Ratio($\langle r^2 \rangle_0/M$) on Various Statistical Weight Parameters and Bond Angle Supplements

coefficient ^a	value
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \gamma)$	-0.0648
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \sigma_c)$	0.1109
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \sigma_v)$	-0.5756
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \omega_{\eta_k})$	-0.0940
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \theta_1)$ or $(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \theta_2)$	-0.9833
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \theta_3)$ or $(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \theta_6)$	0.6023
$(\partial \ln R_{\infty} / \partial \ln \theta_4)$ or $(\partial \ln R_{\infty} / \ln \theta_5)$	-1.7598

^a $R_{\infty} = (\langle r^2 \rangle_0 / M)_{\infty}$.

는 영향은 ΔS_v 보다 $(\Delta S_u)_v$ 가 더 큰 것으로 실험적으로 얻어지고 있다.¹³ $(\Delta S_u)_v$ 는 결정이 녹아서 무정형이 될 때 분자내 입체형태의 변화에 의한 엔트로피의 변화로 생각할 수 있으며 아래와 같이 결정 상태와 무정형 상태에서의 엔트로피의 차로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta S_u)_v = \Delta S_{conf} = S_a - S_c \quad (8)$$

여기서 S_a 와 S_c 는 무정형 상태와 결정 상태에서의 엔트로피이다. 고분자가 결정 상태에서 완전한 입체형태의 질서를 유지한다면 $S_c = 0$ 으로 생각해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\Delta S_u)_v = \Delta S_{conf} = S_a \quad (9)$$

용융 상태에서 고분자 사슬의 엔트로피는 θ 상태의 묽은 용액상에서의 엔트로피와 같은 것으로 추정한다. 비섭동 상태에서의 독립 사슬의 입체배좌 엔트로피의 변화는 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.²⁷

$$\begin{aligned} \Delta S_{conf} &= S_a = R [\ln Z + T (d \ln Z / dT)] \\ &= R [\ln Z - \sum \ln \xi_k (\partial \ln Z / \partial \ln \xi_k)] \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 ξ_k 는 각 결합의 통계적 가중치이다. n 개의 결합 단위를 가지는 사슬의 입체배좌 분배함수 Z 는 다음과 같이 통계적 가중행렬 U_i 로부터 구할 수 있다.

$$Z = U_1 U_2 \cdots U_{n-1} U_n J \quad (11)$$

$$J = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (12)$$

또한 유사한 방식으로 엔탈피의 변화 (ΔE_u)도 계산이 가능하다.

$$\Delta H_u \approx \Delta E_u = \Delta E_v + (\Delta E_u)_v \quad (13)$$

여기서 ΔH_u 는 용해열로서 이를 구성하는 용융에 의한 부피변화항인 $P\Delta V_u$ 항의 크기는 무시할 수 있는 정도이기 때문에 $\Delta H_u \approx \Delta E_u$ 로 놓을 수 있다. ΔE_v 는 부피 팽창에 필요한 엔탈피 변화, $(\Delta E_u)_v$ 는 일정 부피에서 녹을 때의 엔탈피의 변화로서 아래와 같이 결정 상태와 비정형 상태의 입체형태의 엔탈피 차로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta E_u)_v = \Delta E_{conf} = E_a - E_c \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{conf} &\approx E_a = RT^2 (d \ln Z / dT) \\ &= RT [-\sum \ln \xi_k (\partial \ln Z / \partial \ln \xi_k)] \end{aligned} \quad (15)$$

여기서 E_a 와 E_c 는 비정형 상태와 결정 상태에서의 입체형태의 엔탈피이다. 결정상태의 입체형태 분자내 에너지를 0으로 가정한다면 $\Delta E_{conf} = E_a$ 로 놓을 수 있다.

Table 5는 Flory에²⁵ 의해서 결정된 PET의 통계적 가중치 $\gamma=1$, $\sigma_c=0.5$, $\sigma_v=1.5$, 그리고 $\omega_{\eta_k}=0.1$ 과 이 연구에서 결정된 PPSc의 통계적 가중치를 이용하여 계산한 PET와 PPSc의 ΔS_{conf} 와 ΔE_{conf} 를 보여주고 있다. 실험적으로 구해진 PPSc의 용융 엔트로피 변화 (ΔS_u)는 선행 연구에서³ 실험적으로 결정하고 인용한 PPSc의 용해열 (ΔH_u)과 평형용점 (T_m°) 그리고 PET의 용해열과 용점을 그대로 이용하여 잘 알려진 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$\Delta S_u = \Delta H_u / T_m^\circ \quad (16)$$

실험적으로 구해진 두 고분자의 ΔS_u 는 차이가 없었으며 계산된 용융시의 ΔS_{conf} 도 큰 차이가 없었다. 계산된 ΔE_{conf} 값의 경우 PET는 양의 값을 PPSc는

Table 5. Inter- and Intramolecular Contributions to the Entropy and Enthalpy of Fusion of PPSc and PET

polymer	T_m (°C)	$\Delta S_u(\text{exp})^a$ (J/K·g)	ΔS_{conf} (J/K·g)	ΔS_v (J/K·g)	$\Delta H_u(\text{exp})^b$ (J/g)	ΔE_{conf} (J/g)	ΔE_{inter} (J/g)
PPSc	308	0.25	0.16	0.09	145	-12.2	157.2
PET	277	0.25	0.15	0.10	140	8.8	131.2

$^a \Delta S_u = \Delta S_v + \Delta S_{\text{conf}}$, $^b \Delta H_u \approx \Delta E_{\text{inter}} + \Delta E_{\text{conf}}$.

음의 값을 보이고 있다. ΔE_{conf} 값이 양인 경우는 보다 낮은 에너지의 입체형태로 결정화함을 의미하고 음인 경우는 보다 높은 에너지의 입체형태로 결정화함을 의미한다. 따라서 PPSc의 경우는 높은 에너지의 입체형태로 결정화함을 알 수 있다. 고분자의 결정화에서 결정의 c축 방향 사슬구조는 최소의 위치에너지를 갖는 형태를 취하고, a, b축으로는 인접사슬이 가능한 한 촘촘하게 채워져 분자간 상호작용을 통해 packing energy를 낮추는 방향으로 일어난다. 한편 고분자 사이에 수소결합같은 인력이 작용하면 그 인력을 최대로 하는 방향으로 결정화가 일어난다. PPSc의 결정화는 높은 에너지의 입체형태로 결정화하는 것으로 계산되어 결정화되면서 분자내 에너지는 높아지지만 전체적인 에너지는 낮아지는 방향으로 변화하게 된다. 총용해열 (ΔH_u)은 분자내 입체형태의 변화에 의한 용해열 (ΔE_{conf})과 분자간의 상호작용열 (ΔE_{inter})의 합으로 이루어진다. 따라서 만약 PET와 PPSc가 같은 총용해열을 가지고 있다면 Table 5에서 보는 바와 같이 $8.8 + 12.2 = 21.0$ (J/g) 만큼의 분자간 상호작용 에너지가 차이나게 된다. PPSc는 ΔE_{conf} 가 음의 값을 가지고 있어 그 만큼 ΔE_{inter} 가 커지게 되는데 이는 PPSc의 용해열이 PET보다 크다는 점에도 기여하고 있으며, 결과적으로는 높은 용점을 보이게 된다. 이처럼 PPSc의 분자간 상호작용력이 PET 분자간 상호작용력보다 크다는 결과는 PPSc의 비섭동 크기를 결정하는 선행 연구에서⁴ 밝혀진 바와 일치하고 있다. 따라서 통계적 가중치의 결정이 비교적 타당한 것으로 판단된다. Fig. 5는 σ_q 의 변화에 따른 ΔS_{conf} 와 ΔE_{conf} 의 변화를 보여주고 있는데 ΔS_{conf} 와 ΔE_{conf} 모두 σ_q 가 증가함에 따라 감소하고 있다.

비섭동 크기의 온도 의존성. θ 상태에서의 비섭동 크기의 온도 의존성은 통계적 가중치의 온도 의존성

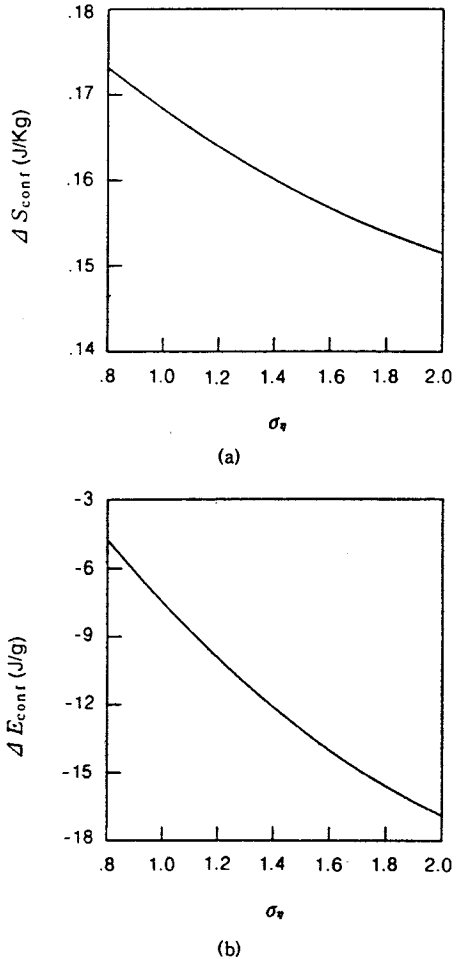


Figure 5. Variation of (a) conformational entropy and (b) enthalpy of fusion of PPSc as a function of statistical weight parameter σ_q .

으로부터 계산할 수 있는데 각 통계적 가중치가 Boltzmann 인자와 같다고 가정하면 다음과 같이 계산할 수 있다.^{8,10}

$$d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT = 2/3 (d \ln K_\theta / dT) \approx -1/T [\sum \ln \xi_k (\partial \ln \langle r^2 \rangle_0 / \partial \ln \xi_k)] \quad (17)$$

Table 6에는 Flory에²⁵ 의해서 결정된 PET의 통계적 가중치와 이 연구에서 결정된 PPSc의 통계적 가중치를 이용하여 계산한 PET와 PPSc의 비섭동

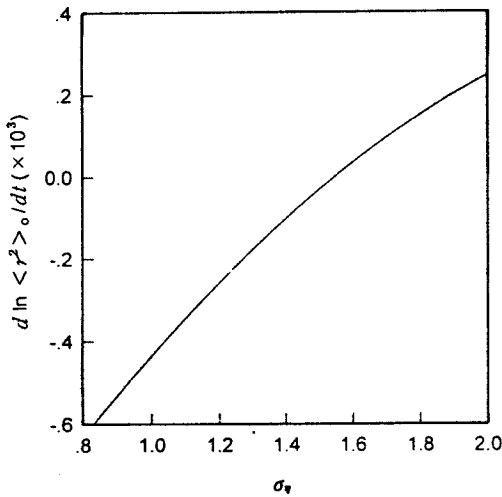


Figure 6. Influence of statistical weight parameter σ_v on the temperature dependence of PPSc unperturbed dimension.

Table 6. Temperature Coefficients for Unperturbed Dimensions of PPSc and PET

polymer	$d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT (\times 10^3)$
PPSc	-0.1052
PET	0.3086

크기의 온도 의존성을 나타내었다. PET의 비섭동 크기의 온도 의존성은 양의 값을 갖는데 PPSc의 경우는 음의 값을 갖는다. 즉, PET는 온도가 올라가면 사슬의 유연성이 감소하여 더 밀집된 형태가 더 낮은 에너지를 가질 때이고, PPSc는 온도가 올라가면 사슬의 유연성이 증가하여 더 밀집된 형태가 더 높은 에너지를 가지게 된다.^{28,29} 실험적으로 비섭동 크기의 온도 의존성은 구조가 유사한 용매들의 θ 상태에서의 K_θ 값에서^{30,31} 구할 수 있고 탄성도의 측정으로도³² 구할 수 있는데 한 고분자에 대해서도 비섭동 크기의 온도 의존성은 연구자에 따라서 음 또는 양의 값이 보고되기도 하였다.³¹ 선행 연구에서⁵ 구한 PPSc의 비섭동 크기의 온도 의존성은 세 가지 용매계에서 음의 값을 가졌다. 이 결과는 위에서 설명한 바와 같이 유사한 용매계에 의한 정확한 것은 아니나 계산에서 얻어진 결과와는 일치하고 있다. Fig. 6은 σ_v 의 변화에 따른 비섭동 크기의 온도 의존성을 나타낸 것으로 σ_v 가 증

가하면 증가하였으며 σ_v 가 1.5를 넘으면 음에서 양의 값으로 변화였다.

결 론

PPSc의 각 결합의 통계적 가중치를 실험적으로 결정한 PPSc의 제곱평균 크기비를 이용하여 결정하였는데 최종적으로 결정된 통계적 가중치는 $\gamma=1$, $\sigma_x=1.4$, $\sigma_y=1.4$, 그리고 $\omega_{xx}=0.1$ 이었다. Flory에 의해서 결정된 PET의 통계적 가중치와 이 연구에서 결정된 PPSc의 통계적 가중치를 이용하여 계산한 PET와 PPSc의 용융시의 분자내의 입체형태의 변화에 의한 ΔS_{conf} 는 PET와 PPSc가 큰 차이가 없었다. ΔE_{conf} 는 PET가 양의 값을 PPSc가 음의 값을 가지고 있어 PPSc의 경우는 그 만큼 ΔE_{mer} 가 커지게 되는데 이는 PPSc의 분자간 상호작용력이 PET 분자간 상호작용력보다 큼을 의미한다. 또한 통계적 가중치를 이용 계산한 비섭동 크기의 온도 의존성에서 PET는 양의 값을 가졌고 PPSc의 경우는 음의 값을 보였다.

참 고 문 헌

- I. Goodman, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 12, p. 9, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- J. H. Youk, J. R. Park, W. H. Jo, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1575 (1997).
- J. H. Youk, W. S. Ha, S. W. Lee, and W. H. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
- J. H. Youk, D. I. Yoo, W. H. Jo, and W. S. Ha, *Polymer (Korea)*, in press.
- J. H. Youk, Ph. D. Thesis, Seoul National University, 1996.
- P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley, New York, 1969.
- P. J. Flory and R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509 (1965).
- A. Abe, R. L. Jernigan, and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 631 (1966).
- K. Bak, G. Elefante, and J. E. Mark, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4007 (1967).

10. J. E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4354 (1966).
11. A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5533 (1972).
12. A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4637 (1971).
13. A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4749 (1970).
14. A. S. Ueda, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Polymer J.*, **2**, 387 (1971).
15. P. Coulter and A. H. Windle, *Macromolecules*, **22**, 1129 (1989).
16. F. Brisse, N. Molhant, and S. Perez, *Acta Cryst.*, **B35**, 1825 (1979).
17. A. Roszak and W. L. Duaz, *Acta Cryst.*, **C43**, 251 (1987).
18. G. Chiari, F. R. Fronczek, S. T. Davis, and R. D. Gandour, *Acta Cryst.*, **B37**, 1623 (1981).
19. F. R. Fronczek, M. L. Merrill, and R. D. Gangour, *Acta Cryst.*, **B38**, 1337 (1982).
20. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651 (1985).
21. S. Perez and F. Brisse, *Acta Cryst.*, **B33**, 1673 (1977).
22. S. Perez and F. Brisse, *Acta Cryst.*, **B32**, 470 (1976).
23. S. Perez and F. Brisse, *Acta Cryst.*, **B33**, 3259 (1977).
24. J. M. Adams and S. E. Morsi, *Acta Cryst.*, **B32**, 1345 (1976).
25. P. J. Flory and A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 417 (1967).
26. P. J. Flory and A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 399 (1967).
27. E. Riande, *Eur. Polym. J.*, **14**, 885 (1978).
28. H. G. Barth and J. W. Mays, "Modern Methods of Polymer Characterization", p. 237, John Wiley & Sons, 1991.
29. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, W. W. Graessley, and L. J. Fetters, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2553 (1986).
30. J. W. Mays and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **22**, 921 (1989).
31. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **18**, 2231 (1985).
32. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd Ed., p. 470, Prentice Hall, 1990.