

## 젤형성에서의 조건부 확률법 : 분자내 반응으로의 확장

전상민 · 이건홍

포항공과대학교 화학공학과/산업과학기술연구소 화공연구분야  
(1993년 6월 1일 접수, 1993년 11월 29일 채택)

### Conditional Probability Method in Gelation: Extension to the Intramolecular Reaction

Sang-Min Jeon and Kun-Hong Lee

Dept. of Chemical Engineering, POSTECH/RIST, P.O. Box 125, Pohang, Kyungbuk, Korea  
(Received 1 June 1993; accepted 29 November 1993)

#### 요 약

조건부 확률법은 비이상 중합반응을 간단하게 예측하기 위하여 고안된 모델로서 이 방법의 핵심은 시스템에서 일어날 수 있는 모든 사건들을 분명하게 분류한 뒤 원하는 결과식을 유도할 때 조건부 확률을 사용하는 것이다. 본 연구에서는 젤화점 이전 영역의 이상 중합반응에 대해서만 적용되었던 기존의 방법을 확장하여 분자내 반응이 존재하는 전체 반응영역을 예측할 수 있는 모델로 확장하였다. 또한 반응을 솔과 솔, 솔과 젤, 젤과 젤로 분류함으로써 솔과 젤에 대한 독립적인 결과식을 얻었으며 그 결과식으로서 고리형성 파라미터, 고리의 수, 수평균 분자량 및 질량평균 분자량이 유도되었다.

**Abstract**—CPM(Conditional Probability Method) was devised as a simple method to handle the nonidealities of polymerizing systems. The key points of the method are to define clearly the probability of each event occurring in the system and to use conditional probability in formulating equations. Starting with this concept, we developed a systematic method which extended the existing theory. Furthermore, equations were derived separately for the sol and the gel by dividing all reactions into those between sol and sol, gel and sol, and gel and gel. Formulas for the ring forming parameter, number of rings, weight average molecular weight and number average molecular weight were obtained using this approach.

#### 1. 서 론

다가(polyfunctional) 분자의 젤화반응이나 상전이에서의 percolation 현상 또는 적혈구의 응고 등은 자연계에서 흔히 관찰되는 그물구조(network structure) 형성의 예로서 기초연구 뿐만 아니라 응용연구의 주제로서도 주목을 받고 있다[1]. 이러한 그물구조의 형성과 특성을 설명하는 모델은 Fig. 1에서 보는 것과 같이 크게

통계적 모델(statistical model)과 속도론적 모델(kinetic model)로 나누어진다.

거대분자(macromolecule)에 관한 초기의 이론으로는 Flory[2-5]에 의해 정립된 classical theory가 있는데 Flory는 작용기의 동일 반응성(equal reactivity)과 한 분자내의 작용기 끼리는 반응하지 않는다(no intramolecular reaction)는 이상중합반응(ideal polymerization) 가정으로부터 기본적인 분자 파라미터를 구하였다. 비

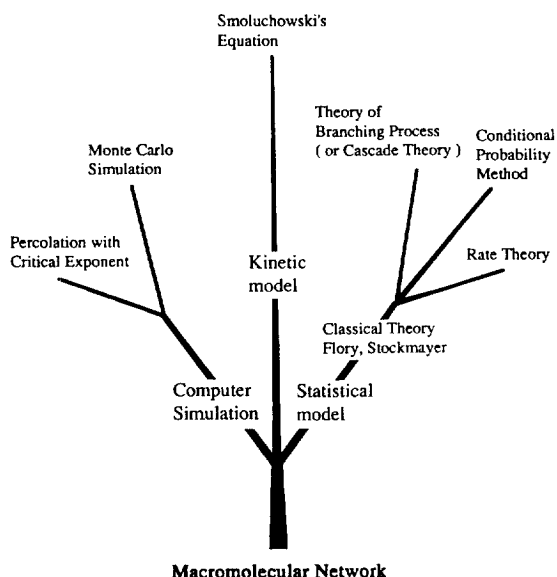


Fig. 1. Classification of gelation theories.

훗한 시기에 Stockmayer[6, 7]도 Flory와 유사한 결과를 얻었다. 그러나, classical theory는 복잡한 조합계산(combinatorial computation)을 거쳐 얻은 결과였기 때문에 이 방법을 다양한 시스템에 적용하는 것이 어려웠고 또 비이상 중합반응(nonideal polymerization)으로의 확장이 매우 어려웠다. Classical theory의 단점은 theory of branching process[8]를 도입한 Gordon 등의 cascade theory[9-16]에서 보완되고 일반적인 이론으로 발전하였다. 이 외에도 통계적 모델에는 cascade theory와 유사한 rate theory[17-18]나 통계적 분포를 거치지 않고 젤화반응의 여러 파라미터를 직접 구하는 조건부 확률법(conditional probability method[19-22], 이하 CPM) 등이 있다.

그러나, 이상의 통계적 방법으로는 입체장애효과(steric hindrance effect)와 고분자의 구조 및 모양과 같은 형태적 영향(morphological effect)을 고려할 수가 없었기 때문에 컴퓨터를 이용한 Monte Carlo 시뮬레이션과 percolation 시뮬레이션이 보완적으로 행하여 졌다 [1, 23-31]. 그리고 통계적 방법과 컴퓨터 전산모사의 중간형태로서 Smoluchowski equation을 이용한 kinetic theory[32-37]가 비이상성(nonideality)이 존재하는 실제 시스템을 가장 가깝게 근사하는 방법으로서 최근 많이 사용되고 있으나 반응에 영향을 미치는 인자들을 관찰하기 위해서는 역시 폐쇄형태(closed form)의 결과식을 가지는 통계모델이 적당하다.

여기서는 기존의 통계적 방법중에서 가장 간단한 방

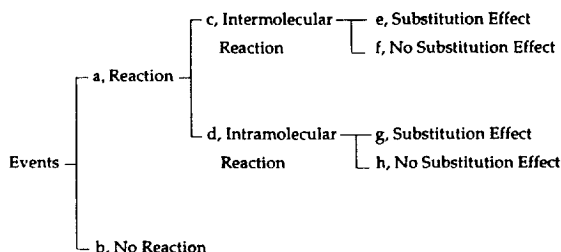


Fig. 2. Classification of the events occurred in the system.

법임에도 불구하고 개발이 미진하였던 CPM을 보완하고 발전시켰다. 즉 선형(linear) FSSE(first shell substitution effect)가 나타나는 시스템의 pre-gel 영역만 다룰 수 있었던 기존의 CPM과는 달리, 분자내 반응의 영향과 비선형 FSSE가 혼합되어 나타나는 보다 실제에 가까운 시스템의 전체 반응영역을 기술할 수 있는 이론으로 확장하였다[41]. 본 논문에서는 분자내 반응이 있는 동종 중합반응의 경우만을 취급하였으며, 농도와 출발물질의 종류 및 비율 등이 다른 여러 가지 경우의 반응 시스템에 대한 젤화점의 예측과 형성된 젤구조의 특징을 표현하는 식들을 유도하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. Preliminary

고분자의 크기분포를 고려하지 않고서도 직접 평균 분자량과 같은 평균값을 구할 수 있는 조건부 확률법은 다음과 같은 간단한 확률식을 사용한다.

$$E(Y) = E(Y|X) P(X) + E(Y|X') P(X') \quad (1)$$

$$E(Y) = \sum_i \{E(Y|X_i) P(X_i)\} \quad (1')$$

$$P(Y) = P(Y|X) P(X) + P(Y|X') P(X') \quad (2)$$

$$P(Y) = \sum_i \{P(Y|X_i) P(X_i)\} \quad (2')$$

즉, X를 시스템에서 일어날 수 있는 임의의 어떤 사건(event)이라 하고 X'를 X의 상보사건(complementary event)이라고 할 때 임의(random) 변수 Y의 기대값 E(Y)와 사건 Y가 일어날 확률 P(Y)는 각각 (1), (2) 식으로부터 구할 수 있는데 이 때 사건 X를 어느 정도까지 세분화하는가에 따라서 얻어지는 Y의 성격이 달라지게 된다. Fig. 2는 중합반응을 통하여 고분자가 형성되는 시스템에서 일어날 수 있는 사건을 나타내었다.

임의변수 Y를 고분자의 분자량이라고 하면 E(Y)는 질량평균 분자량(mass average molecular weight, 이하

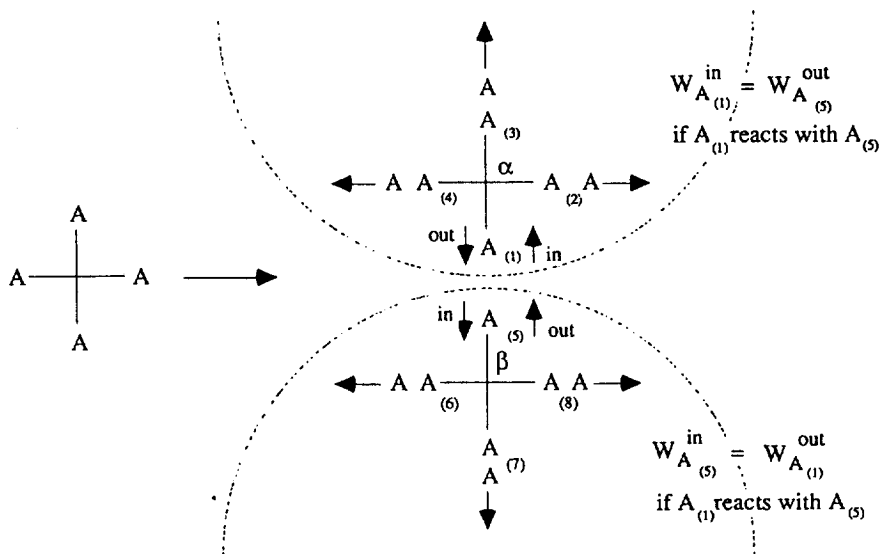


Fig. 3. Schematic diagram of ideal  $R_{44}$  homopolmerization.

$M_w$ )에 해당된다. 기존의 CPM[19-22]에서는 반응의 유무만 고려한 채로(Fig. 2의 a와 b) (1)식과 (2)식을 이용하여  $M_w$ 를 구하였다. 그러나 반응을 분자내 반응과 분자간 반응으로 좀 더 세분한 후에(Fig. 2의 b, c, d)  $E(Y)$ 를 구하면 분자내 반응이 존재할 때의  $M_w$ 가 얻어진다. 마찬가지로 치환효과의 유무를 고려하면서 동시에 분자내 반응과 분자간 반응으로 세분하여(Fig. 2의 b-h)  $E(Y)$ 를 구하면 치환효과와 분자내 반응이 존재하는 비이상 중합반응이 일어날 때의  $M_w$ 가 얻어진다[41]. 따라서  $E(Y|X_i)$ 와  $P(X_i)$ 만 제대로 구하면  $X_i$ 의 분류에 따른 여러  $E(Y)$ 를 쉽게 얻을 수 있게 된다.

## 2-2. pre-gel 영역

분자간(intermolecular) 반응과 분자내(intramolecular) 반응은 전자가 서로 다른 두 분자 사이의 반응을 의미하는 반면, 후자가 한 분자내의 두 작용기가 반응을 하여 고리(cycle)를 형성한다는 표면적인 차이보다는 분자간 반응이 일어날 때는 고분자의 무게 분포가 변하지만(따라서 평균 분자량도 변한다.) 분자내 반응이 일어날 때는 평균 분자량의 변화가 없다는 차이점이 더 중요하다.

시스템의 반응진행도를  $p$ 라고 하고 여기에 분자내 반응이 얼마나 잘 일어나는가를 의미하는 고리형성 파라미터  $\epsilon$ 을

$$\epsilon \equiv \frac{p_r}{p} = \frac{p_r}{p_r + p_c} \quad (3)$$

이 때  $p_r$ =분자내 반응의 진행도

$p_c$ =분자간 반응의 진행도

이라 정의하면 반응진행도가  $p$ 인 시스템에서 분자간 반응이 차지하는 비율은  $p(1-\epsilon)$ 이 되고 분자내 반응의 비율은  $p\epsilon$ 이 된다. 즉,

$$\text{분자내 반응진행도} = p\epsilon \quad (4)$$

$$\text{분자간 반응진행도} = p(1-\epsilon) \quad (5)$$

시스템에서 임의로 한 작용기를 선택하고 그 작용기를  $A_{(1)}$ 이라 표시하면(Fig. 3 참조),  $A_{(1)}$ 이 포함된 분자의 분자량  $W_{A(1)}$ 은  $A_{(1)}$ 이 포함된 모노머 unit방향( $\xrightarrow{\text{in}}$  방향)의 분자량에 반대방향( $\xrightarrow{\text{out}}$  방향)의 분자량을 더한 값이 된다.

$$W_{A(1)} = W_{A(1)}^{\text{in}} + W_{A(1)}^{\text{out}} \\ E(W_{A(1)}) = M_w = E(W_{A(1)}^{\text{in}}) + E(W_{A(1)}^{\text{out}}) \quad (6)$$

이 때  $W_{A(1)}$ 의 기대값이  $M_w$ 가 되는 것은 임의의 작용기 또는 모노머 unit를 선택한다는 것이 곧 단위질량을 선택한다는 것에 해당하고 따라서 그 단위질량을 포함하는 분자의 기대값이란 분자량의 질량평균이 되기 때문이다. Fig. 3에서  $A_{(1)}$ 으로부터  $\xrightarrow{\text{out}}$  방향으로 뻗어 나가는 사슬의 무게,  $W_{A(1)}^{\text{out}}$ 는

$$W_{A(1)}^{\text{out}} = 0 \quad \text{반응하지 않은 경우} \\ 0 \quad \text{분자내 반응한 경우} \\ W_{A(5)}^{\text{in}} \quad \text{분자간 반응한 경우} \quad (7)$$

이므로 (1)'식으로부터

$$\begin{aligned} E(W_{A(1)}^{out}) &= E(W_{A(5)}^{in} | \text{분자간 반응한 경우}) P(\text{분자간 반응한 경우}) + E(W_{A(5)}^{in} | \text{분자내 반응한 경우}) P(\text{분자내 반응한 경우}) + E(W_{A(5)}^{in} | \text{반응하지 않은 경우}) P(\text{반응하지 않은 경우}) \\ &= E(W_{A(5)}^{in})p(1-\epsilon) + 0 \cdot p\epsilon + 0(1-p) \\ &= p(1-\epsilon)E(W_{A(5)}^{in}) \quad (8) \end{aligned}$$

을 얻는다. 이 때 분자내 반응에 의한  $E(W_{A(1)}^{out})$ 이 0인 것은 분자내 반응에 의해서는 질량의 증가가 없기 때문이다.

또  $W_{A(5)}^{in}$ 은  $A_{(5)}$ 을 포함하는 모노머 단위의 무게와  $W_{A(6)}^{out}$ ,  $W_{A(7)}^{out}$ ,  $W_{A(8)}^{out}$ 의 합이므로

$$\begin{aligned} W_{A(5)}^{in} &= M_f + W_{A(6)}^{out} + W_{A(7)}^{out} + W_{A(8)}^{out} \\ E(W_{A(5)}^{in}) &= M_f + E(W_{A(6)}^{out}) + E(W_{A(7)}^{out}) + E(W_{A(8)}^{out}) \quad (9) \end{aligned}$$

이 된다. 그런데 주어진 폴리머가 회귀(recursive)성을 가진다는 것은

$$\begin{aligned} E(W_{A(1)}^{out}) &= E(W_{A(2)}^{out}) = \dots = E(W_A^{out}) \\ E(W_{A(1)}^{in}) &= E(W_{A(2)}^{in}) = \dots = E(W_A^{in}) \quad (10) \end{aligned}$$

을 의미하므로 (8)식과 (9)식에 (10)식을 대입하여

$$E(W_A^{out}) = p(1-\epsilon)E(W_A^{in}) \quad (11)$$

$$E(W_A^{in}) = M_f + (f-1)E(W_A^{out}) \quad (12)$$

이 되고 (11)식과 (12)식을 다시 (6)식에 대입하여 정리하면

$$X_w = \frac{M_w}{M_f} = \frac{1+p(1-\epsilon)}{1-p(f-1)(1-\epsilon)} \quad (13)$$

을 얻는다. 그리고 젤화점(gel point)을  $X_w$ 가 발산하는 시점이라고 정의하면 시스템이  $RA_f$  동종 중합반응일 때의 젤화점은 (13)식으로부터

$$P_{gel} = \frac{1}{(f-1)(1-\epsilon)} \quad (14)$$

이 되는데 이는 Kilb[38]가 유도한 식과 일치한다.

$M_w$ 와는 달리 수평균 분자량(number average molecular weight, 이하  $M_n$ )은 시스템내의 분자수와 전체 모노머 unit의 화학양론(stoichiometry)으로부터 구할 수 있다. 이 때 분자내 반응이 없고 모든 반응이 분자간 반응인 경우에는 두 개의 분자가 중합하여 새로운 결합(bond)이 하나 더 생길 때마다 시스템의 분자수는 하

나씩 줄게 되지만, 분자내 반응이 있는 경우에는 분자내 반응에 의해서는 분자수에 변화가 생기지 않는다는 점을 고려해 주면

$$\begin{aligned} \text{시스템에 존재하는 반복(repeating) unit의 총 수} \\ &= \frac{C_A(0)}{f} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{분자간 반응에 의하여 형성된 결합의 총 수} \\ &= \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{시스템에 존재하는 분자의 수} &= \text{반복단위의 총 수} - \text{분자간 반응에 의해 형성된 결합의 총 수} \\ &= \frac{C_A(0)}{f} - \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)}{2} \quad (15) \end{aligned}$$

여기서  $C_A(0)$ =작용기 A의 초기 농도

으로부터 다음과 같은 식들을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} M_n &= \frac{\text{Total mass}}{\text{Number of molecules}} \\ &= \frac{M_f \frac{C_A(0)}{f}}{\frac{C_A(0)}{f} - \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)}{2}} \\ &= \frac{M_f}{1 - \frac{p(1-\epsilon)f}{2}} \quad (16) \end{aligned}$$

### 2-3. post-gel 영역

젤이 형성되고 난후인 post-gel 영역의 특징을 나타내는 솔 무게분율(weight fraction solubles,  $\omega_s$ ), 솔의 평균분자량, crosslink density(X) 등은 (2)식을 이용하여 extinction probability를 구함으로써 얻을 수 있다. Fig. 3에서 임의로 선택된  $A_{(1)}$ 으로부터 밖으로 뻗어나가는 (out→방향) 사슬이 유한한 사슬(finite chain, 또는 dangling chain)의 시작일 사건을  $F_{A(1)}^{out}$ 이라고 하면

$$P(F_{A(1)}^{out}) = P(F_{A(5)}^{in} | A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자간 반응한 경우})$$

$$\begin{aligned} & * P(A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자간 반응한 경우}) \\ & + P(F_{A(5)}^{in} | A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자내 반응한 경우}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & * P(A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자내 반응한 경우}) \\ & + P(F_{A(5)}^{in} | A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 반응하지 않은 경우}) \end{aligned}$$

\* $P(A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 반응하지 않은 경우})$   
(17)

이 된다. 그런데 분자간 반응은 솔과 솔의 반응 뿐만 아니라 솔과 겔의 반응을 포함하므로  $A_{(1)}$ 과  $A_{(5)}$ 가 분자간 결합을 한 경우에  $F_{A_{(5)}}^{in}$ 이 유한한 사슬이기 위해서는  $A_{(6)}, A_{(7)}, A_{(8)}$ 으로부터 뺄어나가는 사슬들이 모두 유한사슬이어야 하지만 분자내 반응은 솔 내부반응과 겔 내부반응만 포함하므로  $A_{(1)}$ 과  $A_{(5)}$ 가 모두 겔이면서 분자내 결합을 한 경우에는  $P(F_{A_{(5)}}^{in}|A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자내 반응한 경우})$ 이 0가 되고  $A_{(1)}$ 과  $A_{(5)}$ 가 모두 솔이면서 분자내 결합을 한 경우에는 그 값이 1이 되므로

$$P(F_{A_{(5)}}^{in}|A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자간 반응한 경우}) \\ = P(F_{A_{(6)}}^{out})P(F_{A_{(7)}}^{out})P(F_{A_{(8)}}^{out}) \quad (18)$$

$$P(F_{A_{(5)}}^{in}|A_{(1)} \text{이 } A_{(5)} \text{와 분자내 반응한 경우}) = 1 \quad (19)$$

의 관계가 성립한다. (4), (5), (18), (19)를 (17)식에 대입하여 정리한 후 고분자 구조의 회귀성을 고려하여 첨자를 빼면

$$P(F_A^{out}) = p(1-\varepsilon)P(F_A^{in}) + p\varepsilon + 1 - p \quad (20)$$

이 되는데 (20)식을 인수분해하면

$$[P(F_A^{out}) - 1] \left[ p(1-\varepsilon) \sum_{i=0}^{f-2} P(F_A^{out})^i - 1 \right] = 0 \quad (21)$$

을 얻는다. (21)식의 괄호안의 두 식에서  $P(F_A^{out}) = 1$ 은  $p < p_{gel}$ 인 경우의 근이고 나머지는  $p \geq p_{gel}$ 일 때의 근에 해당한다. 작용기수가 각각 3과 4일 때의 (21)식의 근은 다음과 같다.

$$P(F_A^{out}) = \frac{1-p(1-\varepsilon)}{p(1-\varepsilon)}, \quad \text{for } f=3 \\ P(F_A^{out}) = \left[ \frac{1}{p(1-\varepsilon)} - \frac{3}{4} \right]^{1/2} - \frac{1}{2}, \quad \text{for } f=4 \quad (22)$$

작용기 수가  $f$ 인 모노머 단위중에서  $i$ 개의 사슬이 무한사슬(infinite chain)로 연결된 모노머 단위의 분율을  $\omega_{fi}$ 라고 하면

$$\omega_{fi} = f C_i [P(F_A^{out})]^{f-i} \{1 - P(F_A^{out})\}^i$$

이 되는데 임의로 선택한 단위가 솔에 속할 확률,  $\omega_s$ 은 그 단위가 가지고 있는  $f$ 개의 결합수가 모두 무한사슬일 때이므로

$$\omega_s = \omega_{f0} = P(F_A^{out})^f \quad (23)$$

**Table 1. Classification of various reaction types and their probabilities**

	Intermolecular reaction	Intramolecular reaction	Total reaction
sol-sol	$p(1-\varepsilon)v^2$	$p\varepsilon v^2$	$pv^2$
sol-gel	$pv(1-v)$	-	$pv(1-v)$
gel-sol	$p(1-v)v$	-	$p(1-v)v$
gel-gel	-	$p(1-v)^2$	$p(1-v)^2$

이 되고 반대로 그 단위가 겔에 속할 확률  $\omega_g$ 는 다음과 같다.

$$\omega_g = \sum_{i=1}^f \omega_{fi} = 1 - \omega_s \quad (24)$$

$P(F_A^{out})$ 와  $P(F_A^{in})_{inter}$ 를 각각  $u, v$ 라 두고 이상의 결과를 정리하면 다음과 같은 결과식을 얻을 수 있다.

$$v = u^{f-1}$$

$$\omega_s = u^f$$

$$u = p(1-\varepsilon)v + p\varepsilon + 1 - p$$

Post-gel 영역에서의 솔의  $M_w$ 와  $M_n$ 은 시스템에서 일어난 반응이 솔부분과 겔부분중 어느 쪽에서 발생했는지를 구분함으로써 얻을 수 있다. 즉 반응진행도가  $p$ 일 때 시스템에서 일어나는 반응의 종류와 그 반응이 일어날 확률은 Table 1과 같은 4개의 범주중의 하나에 속하게 된다. 따라서 임의로 선택된 작용기 A가 솔일 때 이것이 다른 솔분자와 분자간 반응을 할 확률  $P(K)$ 를

$$P(K) = P(A \text{가 다른 솔분자와 분자간 반응하는 경우} | \text{선택된 A가 솔에 속할 경우}) \\ = \frac{P(A \text{ in sol reacts intermolecularly with other sol molecule})}{P(\text{selected A is in sol})} \\ = \frac{p(1-\varepsilon)v^2}{\omega_s} = p(1-\varepsilon)u^{f-2} \quad (25)$$

라 정의하고  $P(K')$ 와  $P(K'')$ 을 각각

$$P(K') = P(A \text{가 겔과 반응하는 경우} | \text{선택된 A가 솔에 속할 경우}) \quad (26)$$

$$P(K'') = P(A \text{가 반응하지 않을 경우} | \text{선택된 A가 솔에 속할 경우}) \quad (27)$$

로 정의한 후 (1)'식에 대입하면

$$\begin{aligned}
 E(W_{A_f, sol}^{out}) &= E(W_{A_f, sol}^{in} | K) * P(K) + E(W_{A_f, sol}^{in} | K') * P(K') \\
 &\quad + E(W_{A_f, sol}^{in} | K'') * P(K'') \\
 &= E(W_{A_f, sol}^{in}) * p(1-\epsilon)u^{f-2} + 0 + 0 \\
 &= E(W_{A_f, sol}^{in}) * p(1-\epsilon)u^{f-2} \quad (28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E(W_{A_f, sol}^{in}) &= M_{A_f} + (f-1)E(W_{A_f, sol}^{out}) \\
 &= M_{A_f} + (f-1)p(1-\epsilon)u^{f-2}E(W_{A_f, sol}^{in}) \quad (29)
 \end{aligned}$$

이 된다. (28)과 (29)식을 연립하여 풀면  $M_w$ 를 얻게 된다.

$$\begin{aligned}
 M_w &= E(W_{A_f, sol}) = E(W_{A_f, sol}^{out}) + E(W_{A_f, sol}^{in}) \\
 &= \frac{M_f[1 + p(1-\epsilon)u^{f-2}]}{1 - (f-1)p(1-\epsilon)u^{f-2}} \quad (30)
 \end{aligned}$$

Post-gel 영역에서의 솔의  $M_n$ 도 pre-gel 영역에서와 마찬가지로 구할 수 있으나 솔사이의 분자간 반응만을 고려해야 한다는 것이 다르다. 따라서

$$\begin{aligned}
 \text{솔분자내에 존재하는 반복 unit의 총 수} &= \frac{\omega_s C_A(0)}{f} \\
 \text{솔분자내에 존재하는 반복 unit간 결합의 총 수} &= \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)v^2}{2} \\
 \text{솔분자의 수} &= \text{솔분자내에 존재하는 반복단위의 총 수} \\
 &\quad - \text{솔분자내에 존재하는 반복단위간 결합의 총 수} \\
 &= \frac{\omega_s C_A(0)}{f} - \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)v^2}{2} \quad (31)
 \end{aligned}$$

로부터  $M_n$ 의 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 M_n &= \frac{\text{Total mass of sol molecules}}{\text{Number of sol molecules}} \\
 &= \frac{M_f \frac{\omega_s C_A(0)}{f}}{\frac{\omega_s C_A(0)}{f} - \frac{C_A(0)p(1-\epsilon)v^2}{2}} \\
 &= \frac{M_f}{1 - \frac{p(1-\epsilon)fu^{f-2}}{2}} \quad (32)
 \end{aligned}$$

일반적으로  $N_r$ 은 선형 중합반응에서는 전체 분자중에 고리를 형성하고 있는 분자의 비율을 의미하고 비선형 중합반응에서는 한 분자당 평균 몇 개의 고리가 포함되어 있는가를 의미하는 파라미터이다.  $RA_f$  동종 중합 반응에서 솔분자와 젤분자의  $N_r$ 은 각각 다음과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned}
 N_{r, sol} &= \frac{\text{Total number of ring structures in sol molecules}}{\text{Total number of sol molecules}} \\
 &= \frac{\frac{C_A(0)pv^2\epsilon_{sol}}{2}}{\frac{C_A(0)\omega_s}{f} - \frac{C_A(0)pv^2(1-\epsilon_{sol})}{2}} \\
 &= \frac{p\epsilon_{sol}fu^{f-2}}{2 - p(1-\epsilon_{sol})fu^{f-2}} \quad (33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_{r, gel} &= \frac{\text{Total number of ring structures in gel molecules}}{\text{Total number of gel molecules}} \\
 &= \frac{C_A(0)p\epsilon_{gel}(1-v)^2}{2} \quad (34)
 \end{aligned}$$

## 2-4. 고리형성 파라미터( $\epsilon$ )의 예측

시스템에서 무작위로 선택된 분자내에 존재하는 작용기의 농도를  $C_{int}$ 이라 하고 그외 다른 분자에 존재하는 작용기의 농도를  $C_{ext}$ 이라 정의하면 선택된 작용기가 분자간 반응을 하게 될지 분자내 반응을 하게 될지는  $C_{int}$ 과  $C_{ext}$ 의 비에 따라 영향을 받게 된다. 이 때  $C_{int}$ 을 반응 속도식에 도입하는데에는 고리와 사슬 사이의 관계가 가역적인지 비가역적인지에 따라서 달라지는데 여기서는 비가역적인 경우를 다룬다.

Jacobson과 Stockmayer[39]는  $RA_2 + RB_2$  선형 중합 반응에서  $C_{int}$ 가 다음과 같이 유도된다는 것을 보였다.

$$C_{int} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} P(r) dr}{\int_{v_0}^{\infty} dr} = P(0) \frac{v_0}{v_0} = P_0 \quad (35)$$

(단위부피당 작용기의 수)

여기서  $P(r)$ 은 임의의 한 작용기로부터 end-to-end 벡터  $r$ 만큼 떨어진 곳에 그 작용기가 속한 분자내의 상대편 작용기가 얼마나 존재하는지를 나타내는 확률밀도함수이다. 반응할 두 작용기가 부피  $v_0$ 안에 들어오면 분자내 반응을 하게 되는데 이 때  $P(r)$ 이 충분히 작다면  $v_0$  내에서  $P(r)$ 은 일정하다고 두는 것이다 [ $P(r) = P(0)$ ].

(35)식의  $P(0)$ 에 관한 가장 간단한 표현으로는  $n$ 개의 결합을 가진 가우스 사슬(Gaussian chain)에 대한 것이 있다. 즉,  $n$ 이 충분히 커서 가우스 통계(Gaussian statistics)가 최소한  $r \approx 0$ 인 경우에는 만족된다고 가정하면

$$C_{int} = P(0, n) = \left\{ \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right\}^{3/2} \frac{1}{N} \quad (36)$$

(단위부피당 작용기의 몰수)

이 된다. 여기서  $n$ 은 한 사슬이 가지고 있는 결합의 수,  $N$ 은 아보가드로수이고  $\langle r_n^2 \rangle$ 은  $\langle r_n^2 \rangle = nb^2$ 인데  $b$ 는 그 사슬의 유효결합길이(effective bond length)이다. 따라서  $C_{int}$ 는 사슬 강성도(chain stiffness,  $b$ )와 결합길이(chain length,  $n$ )가 커지면 줄어든다. 또  $P(r)$ 은 구형대칭(spherical symmetry)이 있어서  $n$ 이 작은 경우를 제외하고는 chain-end orientation effect가 분자내 반응에 있어서나 분자간 반응에 있어서 같다고 가정하고 있다. 그런데  $n$ 개의 결합을 가진 사슬은 반복단위(repeating unit)의 갯수  $i$ 와 반복단위 속에 포함된 결합의 수  $v$ 의 곱으로 나타낼 수 있으므로( $n=i*v$ )

$$\langle r_n^2 \rangle = nb^2 = ivb^2 \quad (37)$$

이 되고 이를 (36)식에 대입하면

$$C_{int,i} = \frac{P_{ab}}{i^{3/2}} \quad (38)$$

$$P_{ab} = \left[ \frac{3}{2\pi vb^2} \right]^{3/2} \frac{1}{N} \quad (39)$$

을 얻는다. 따라서

$$\begin{aligned} C_{int} &\cong \int_1^{x_n} C_{int,i} di \\ &= P_{ab} \left( 2 - \frac{2}{\sqrt{x_n}} \right) = \frac{1.096}{v^{1.5}b^3} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{x_n}} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

( $C_{int}$ [mol/l],  $b$ [nm])

이 된다. (38), (39)식을 비선형 중합반응에 적용하기 위해서는 비선형 고분자의 부사슬(sub-chain)들이 독립적으로 가우스 통계[2]를 만족하며 분자내 반응을 한다고 가정하게 되는데, Fig. 4와 같이 말단의 unit을 제외하면 각 branching unit으로부터  $(f-2)$ 개의 결사슬(side chain)이 나오므로 반응할 두 사슬이 접근하면 대략  $(f-2)(f-1)$  정도의 반응이 일어날 수 있다. 따라서  $C_{int}$ 은

$$C_{int} \cong \frac{1.096(f-2)(f-1)}{v^{1.5}b^3} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{x_n}} \right] \quad (41)$$

이 된다. 그런데 각각  $i, j, i+j$ 개의 반복단위를 가진 사슬의 농도  $C_i, C_j, C_{i+j}$ 와  $i$ 개의 반복단위를 가진 고리의 농도  $R_i$  사이에 다음과 같은 관계가 성립한다면



반응정도에 따른 각 시점에서 크기가  $i$ 인 고리가 형성될

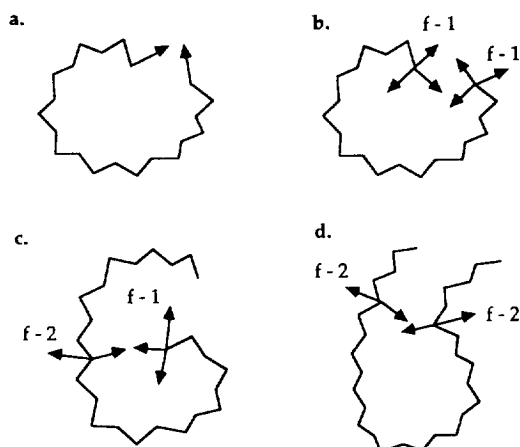


Fig. 4. Various types of ring formation( $f=4$ ).

- (a) linear polymerization
- (b) end-to-end tetrafunctional polymerization
- (c) end-to-body tetrafunctional polymerization
- (d) body-to-body tetrafunctional polymerization

순간확률(instantaneous probability)은  $i$ -mer의 전체 반응속도에 대한 분자내 반응속도의 비로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_i = \frac{\text{rate}_{r,i}}{\text{rate}_r + \text{rate}_c} \quad (44)$$

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i = \frac{\text{rate}_r}{\text{rate}_r + \text{rate}_c} \quad (45)$$

이 되고 이 때 분자내 반응속도와 분자간 반응속도가 각각  $C_{int}(t)$ 와  $C_{ext}(0)$ 에 비례한다고 가정하면  $\varepsilon$ 는 다음과 같이 구하여 진다.

$$\varepsilon = \frac{\text{rate}_r}{\text{rate}_r + \text{rate}_c} \equiv \frac{C_{int}(t)}{C_{int}(t) + C_{ext}(0)} \quad (46)$$

$$\varepsilon_{sol} \cong \frac{C_{int,sol}(t)}{C_{int,sol}(t) + C_{ext}(0)} \quad (47)$$

$$\text{where } C_{int,sol}(t) = \frac{1.096(f-2)(f-1)}{v^{1.5}b^3} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{x_{n,sol}}} \right]$$

여기서  $C_{int}$ 으로는  $t$ 의 함수를 사용한 것에 반하여  $C_{ext}$ 으로는 초기농도를 사용한 이유는  $C_{ext}(t)$ 에는 폴리머가 성장하면서 소모되는 분자내 작용기의 수가 고려되지만 가우스 통계 가정을 통해 유도한  $C_{int}$ 에는 반응하여 소모된 작용기의 수가 고려되지 않기 때문에 상대적 비를 나타내기 위해서이다.

그러나, 젤 내부에서 일어나는 분자내 반응의 정도는

Table 2. Average molecular weight from different theories

			Classical Theory	Cascade Theory	CPM
Random homopolymerization	$X_w$	before $p_{gel}$	$\frac{1+\alpha}{1-(f-1)\alpha}$	$1 + \frac{F_0'(1)}{1-F_0'(1)}$	* $\frac{1+p}{1-(f-1)p}$
		after $p_{gel}$	$\frac{1+\alpha'}{1-(f-1)\alpha'}$	$1 + \frac{F_{0s}'(1)}{1-F_0'(1)}$	** $\frac{1+pu'^{-2}}{1-(f-1)pu'^{-2}}$
	$X_n$	before $p_{gel}$	$\frac{1}{1-\frac{\alpha f}{2}}$	$\frac{1}{1-\frac{F_0'(1)}{2}}$	* $\frac{1}{1-\frac{pf}{2}}$
		after $p_{gel}$	$\frac{1}{1-\frac{\alpha' f}{2}}$	$\frac{1}{1-\frac{F_{0s}'(1)}{2}}$	** $\frac{1}{1-\frac{pfu'^{-2}}{2}}$

\*기존의 CPM, \*\*확장된 CPM

Table 3. Comparison of theories to represent the recursive nature of polymers

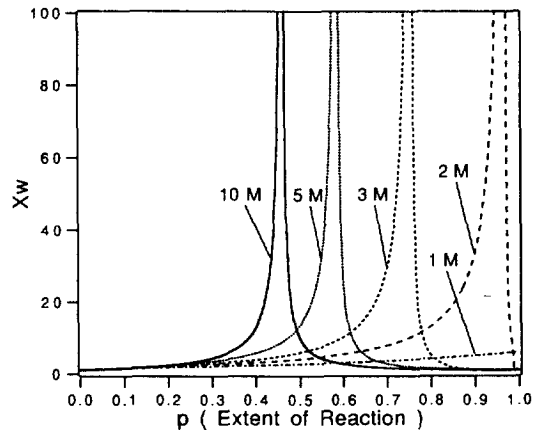
	Representation of recursive nature of polymers
Classical theory	$W_n = p(1-p)W_{n-1} + p^2W_{n-2}W_0 + \dots + p^2W_0W_{n-2} + p(1-p)W_{n-1}$
Cascade theory	$F_0(z) \equiv \sum_{i=0}^f p_i z^i$ $F(z) = \frac{F_0'(z)}{F_0'(1)} = \frac{\sum_i i p_i z^{i-1}}{\sum_i i p_i}$
CPM	$E(W_A^{out}) = E(W_A^{out}   A \text{ reacts})P(A \text{ reacts}) + E(W_A^{out}   A \text{ does not react})P(A \text{ does not react})$ $E(W_A^{out}) = pE(W_A^{in})$

시스템에 존재하는 젤이 단하나라고만 가정하면 위에서 도입한 가정없이도 다음과 같이 구해진다.

$$\epsilon_{gel} = \frac{p(1-v)^2}{p} = (1-v)^2 \quad (48)$$

### 3. 결과 및 고찰

동중 중합반응은 젤화반응중에서 가장 간단한 경우로서 평균 분자량의 예측에 관한 여러 이론들이 제시되어 왔다. Table 2에 제시된 바와 같이, classical theory (A), cascade theory(B) 및 CPM(C)은 모두 임의 중합반응에 대하여 동일한 결과를 주지만 결과식을 유도하는 과정은 크게 차이가 난다. 각 이론들은 고분자 구조가 가지는 회귀성을 각각 다른 방법으로 표현하며,


 Fig. 5. Variation of  $X_w$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

이들을 Table 3에 나타내었다. 즉, (A)는 조합계산을 통한 회귀방정식으로, (B)는 확률발생함수(probability generating function)를 통한 회귀방정식으로, (C)는 조건부 확률 형태로서 회귀성을 표현하고 있다. 그 결과 (C)가 가장 간단한 유도과정을 제시하지만 (B)는 치환효과에 대하여 새롭게 식을 유도하지 않아도 된다는 장점을 가지고 있다.

Fig. 5와 6은 tetra-functional 물질의 젤화반응에 대하여 평균분자량을 예측한 것인데 각각 솔의  $M_w$ 와  $M_n$ 을 나타내고 있다. 젤화점은  $M_w$ 가 발산하는 시점으로 정의되는데 점도가  $M_w$ 에 비례하는 것을 고려하면 젤화점은 물리적으로 점도가 무한대가 되면서 더 이상의 유동이 없는 시점을 의미한다고도 볼 수 있다. 유효 결합길이가 0.2 nm이고 출발물질이 이루는 최소 크기의 고리에 포함된 unit의 수가 8일 때,  $C_A(0)=1$  M 이하인



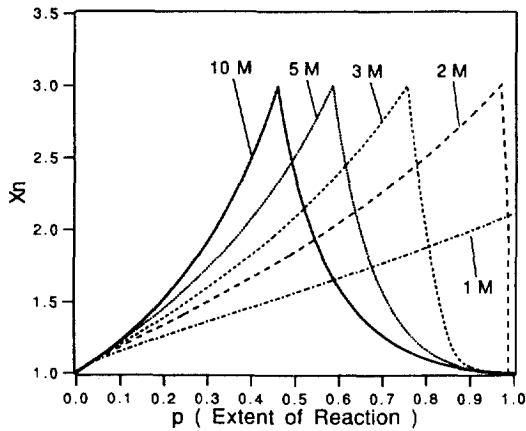


Fig. 6. Variation of  $X_n$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

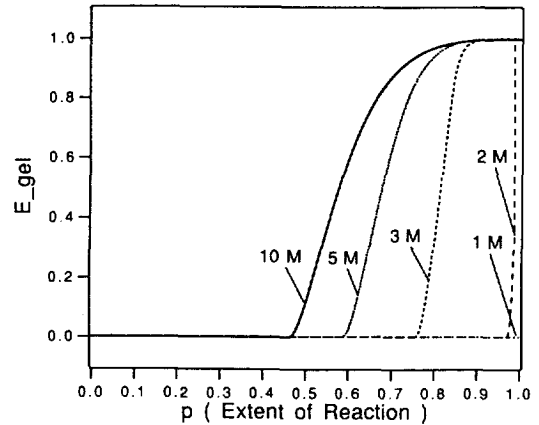


Fig. 8. Variation of  $E_{gel}$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

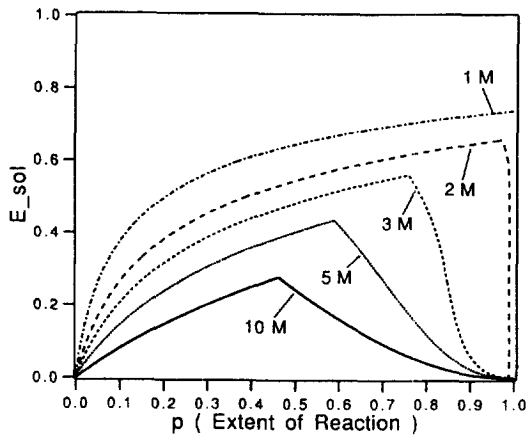


Fig. 7. Variation of  $E_{sol}$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

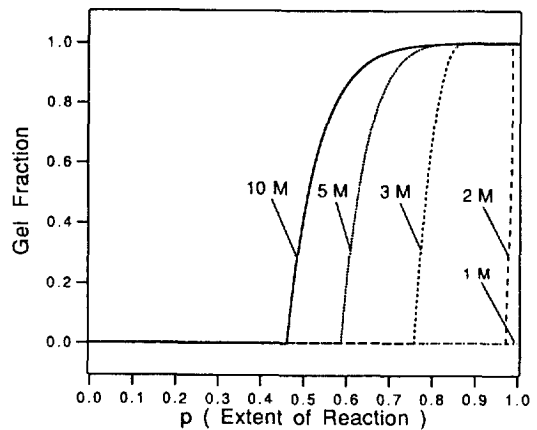


Fig. 9. Variation of gel fraction with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

경우는 반응이 종결되어도 젤이 형성되지 않지만 그보다 높은 농도에서는 젤이 형성되며 농도가 높을수록 젤화시점도 빠르게 된다. 여기서 농도가 변하면 젤화시점은 변하지만 그 때의  $M_n$ 만은 변화가 없다는 것은 특기할 만한 점이다. 즉, 분자간 반응의 경우는 출발물질의 작용기 수가 정해지면 젤화점과 젤화점에서의  $M_n$ 이 모두 결정되지만, 분자내 반응이 있는 경우는 오직 젤화시점에서의  $M_n$ 만 결정된다. 또 젤화점에서 솔의  $M_n$ 이 매우 작은 것을 볼 수 있는데 이것은 젤화점에서도 상당한 양이 단량체 또는 이량체 상태로 존재하고 있다는 것을 의미한다. 실제로 임의 중합반응이 일어날 때 중합반응이 각각 0, 1, 2, 3, 4만큼 일어난 모노머 unit의 비율( $Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ )은 다음과 같이 예측되는데

$$Q_0 = {}_4C_0(1-p)^4$$

$$Q_1 = {}_4C_1p^1(1-p)^3$$

$$Q_2 = {}_4C_2p^2(1-p)^2$$

$$Q_3 = {}_4C_3p^3(1-p)$$

$$Q_4 = {}_4C_4p^4$$

(49)

(49)식으로 계산을 해보면 젤화점에서 존재하는 모노머의 양이 전체 unit의 20%에 이르고 있다.

Fig. 7과 8은 고리형성 파라미터가 각각 솔과 젤에서 어떻게 변화하는지를 나타낸 것이다. 고리형성 파라미터는 전체 반응중에서 분자내 반응이 차지하는 비율을 나타낸 것인데 솔의 경우 농도가 낮을수록 그 비율이 큰 것을 볼 수 있다. 이 때 젤화점을 기점으로 고리형성 파라미터가 줄어 들 때의 변화모습은 농도가 낮은 경우는 변곡점을 가지는 3차 곡선이나 농도가 높은 경우는 변

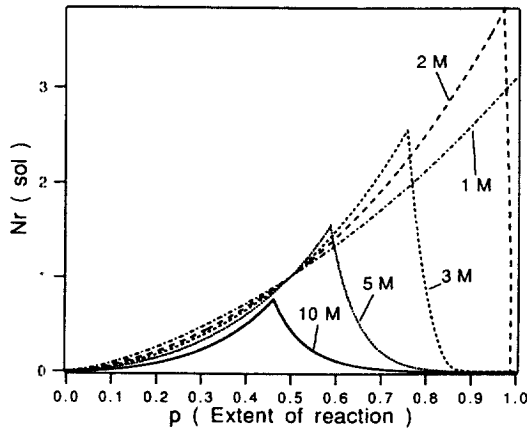


Fig. 10. Variation of  $N_{r(sol)}$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

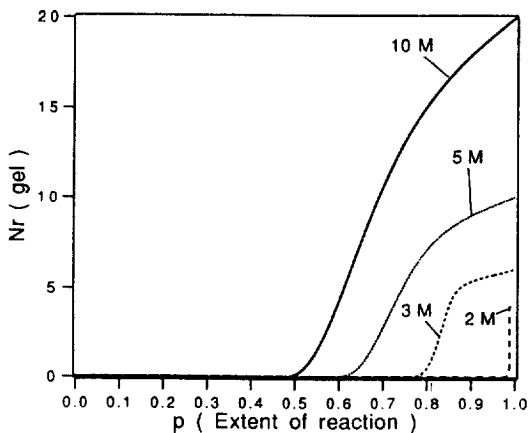


Fig. 11. Variation of  $N_{r(gel)}$  with different initial concentrations in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

곡점이 없는 곡선의 모양을 가지는 것은 주목할 만한 점이다. 젤의 고리형성 파라미터는 Fig. 10의 젤분율의 형태와 아주 유사한 것을 볼 수 있지만 젤분율이 솔과 젤의 반응정도에 비례하는 반면 젤의 고리형성 파라미터는 젤과 젤의 반응정도에 비례하는 점에서 차이가 난다.

Fig. 11과 12는 초기농도에 따라 한 분자내에서 형성되는 고리구조의 수를 솔과 젤로 나누어 나타낸 것이다. 솔분자의 경우 초기농도가 낮을수록 분자내 반응이 잘 일어나므로 고리의 갯수도 많아지게 되는데  $RA_f$  동종 중합반응의 경우는 초기농도에 관계없이 젤화시점에서의  $M_n$ 이 3인 것을 고려하면  $C_A(0)=2$  M일 때는 솔분

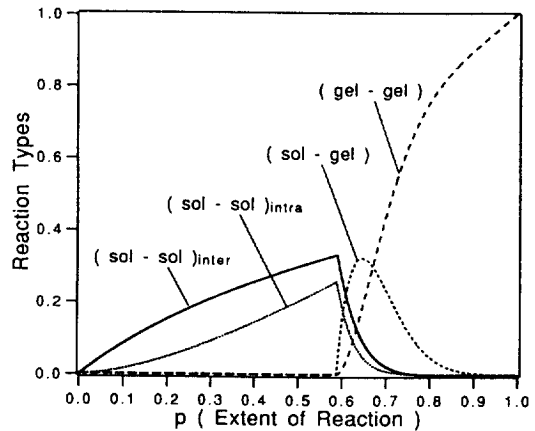


Fig. 12. Variation of reaction types in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ,  $C_A(0)=5$  M).

자가 아주 치밀한 구조의 구(sphere)형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 젤화점을 기점으로 솔분자내의 고리수가 급격히 줄어드는 것에 비하여 젤 내부의 고리수는 급격히 증가하게 된다.  $RA_f+RB_g$  중합반응의 경우에 Stepto[40]는 고리의 수가

$$N_r = 1 - \frac{(1 + \frac{f}{gr} - fp)M_n}{M_A + \frac{fM_B}{gr}} \quad (50)$$

이 된다고 하였는데 이 결과는 본 논문에서 유도한  $N_{r(sol)}$ 의 pre-gel 영역에 해당하는 식이다(부록 참조). 즉, (50)식은 pre-gel 영역의 솔의 고리수만 예측하는 것임에 비하여 본 논문에서 유도한 식은 솔과 젤을 분리하여 젤이 형성된 후의 솔의 고리수 뿐만 아니라 젤의 고리수도 함께 예측할 수 있는 것이다.

Fig. 12는 시스템내에서 일어나는 반응의 정도를 솔과 솔, 솔과 젤, 젤과 젤의 반응으로 구분한 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 젤화점 이전에는 솔과 젤의 반응만 존재하다가 젤화점을 거쳐서 최종적으로는 젤 내부의 반응만 있게 된다. 여기서 솔과 젤의 반응은 젤의 크기를 증가시켜 주는 분자간 반응에 해당하고 젤과 젤의 반응은 시스템에 존재하는 젤이 단 하나라고 가정할 때 젤 내부의 분자내 반응에 해당한다. 하지만 솔과 솔의 반응은 분자내 반응일 수도 있고 분자간 반응일 수도 있는데 전자가 아래로 불록하게 증가하는 반면 후자는 위로 불록하게 증가하는 점이 다르다.

Fig. 13은 초기농도가 젤화점과 젤화점에서의 고리형성 파라미터에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 초기농도가 낮으면 젤이 형성되지 않다가 농

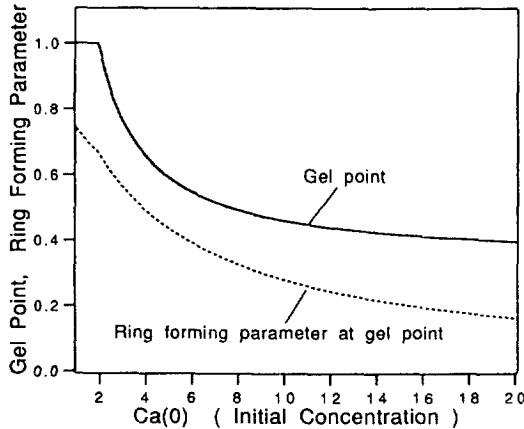


Fig. 13. Variation of the gel point and  $\epsilon$  at gel point in  $R_{44}$  homopolymerization ( $b=0.2$  nm,  $n=8$ ).

도가 차츰 증가하면서 분자내 반응이 없을 때의 겔화 시점인 0.333으로 접근하게 되는데 이것은 농도가 높을수록 분자 내부의 반응보다는 이웃하는 분자와의 반응이 더 쉽기 때문이다. 마찬가지로 그 때의 고리형성 파라미터의 값도 점점 감소하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

겔의 형성을 다루는 많은 이론중에서 가장 간단한 형태를 가지는 CPM을 확장하여, 분자내 반응이 일어나는 시스템에서 post-gel 영역까지 설명할 수 있는 이론을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 이론은 closed-form의 결과식을 간단하게 제공하므로, 복잡한 유도과정이 요구되는 cascade theory보다 이용 및 확장이 용이하다. 또, 시스템의 반응을 솔과 솔, 겔과 겔 및 솔과 겔의 반응으로 구분함으로써 솔과 겔에 관한 독립적인 각각의 결과식을 얻을 수 있었다.

겔화점 및 겔의 구조는 분자내 반응의 정도에 따라서 크게 변화하였으나, 겔화점에서의  $M_n$ 은 모노머의 초기 농도와는 무관하며 단지 모노머의 작용기 수에만 영향을 받음이 관찰되었으며, 일단 겔이 형성되면 겔과 겔의 반응이 주종을 이룸을 알 수 있었다.

본 논문에서는 동종 중합반응에 국한하여 결과식들을 유도하였으나 약간의 수정만 가하면 혼성중합 뿐만 아니라[41] vulcanization과 같은 고분자 사슬의 가교반응이나 라디칼 반응과 같이 중합반응과는 메카니즘이 상이한 시스템에도 여기서 소개한 방법을 간단히 적용할 수가 있다.

## 감 사

본 연구를 지원하여 준 산업과학기술연구소 및 재료계면공학연구센터에 감사드립니다.

## 부록 I : 용어의 정의

본 논문에서 사용한 몇 가지 용어의 정의는 다음과 같다.

겔(gel) : 시스템 전체에 걸쳐 분포하는 거대분자. spanning cluster를 의미하며, 통상적으로 사용되는 것과 같은 의미이다.

솔(sol) : 통상적인 의미의 솔은 과량의 용매에 고체 particle이 떠 있는 콜로이드 서스펜션을 의미하나, 본 논문에서는 반응하여 분자량이 증가되는 시스템에서 겔에 부착되지 않은 모든 단량체 및 올리고머들을 의미한다.

겔화점 : Spanning cluster가 등장하는 시점. 원리적으로는 이 점에서 점도가 무한대로 증가하며 고화되어야 하나, 실험적으로 측정되는 겔화점과 spanning cluster가 나타나는 시점은 차이가 날 수도 있다.

## 부록 II : 고리의 수분율( $N_r$ )식의 유도

$RA_f + RB_g$  혼성중합반응의 경우에 고리형성 파라미터를 솔에 한정시켜서 앞의 이론과 다르게 유도해 보면 솔분자의 전체 무게가

$$\begin{aligned} \text{솔 unit의 총 수} &= \frac{C_{A0}}{f} + \frac{C_{B0}}{g} \\ \text{솔분자의 총 무게} &= \frac{M_A C_{A0}}{f} + \frac{M_B C_{B0}}{g} \end{aligned} \quad (A-1)$$

또는

$$\begin{aligned} \text{솔분자의 총 수} &= \frac{C_{A0}}{f} + \frac{C_{B0}}{g} - pC_{A0}(1 - \epsilon_{sol}) \\ \text{솔분자의 총 무게} &= \left\{ \frac{C_{A0}}{f} + \frac{C_{B0}}{g} - pC_{A0}(1 - \epsilon_{sol}) \right\} M_n \end{aligned} \quad (A-2)$$

으로 계산되므로 (A-1)식과 (A-2)식으로부터

$$\frac{\left\{ \frac{C_{A0}}{f} + \frac{C_{B0}}{g} - pC_{A0}(1 - \epsilon_{sol}) \right\} M_n}{\frac{M_A C_{A0}}{f} + \frac{M_B C_{B0}}{g}} = 1$$

$$1 - \frac{\left\{1 + \frac{f}{gr} - fp\right\}M_n}{M_A + \frac{fM_B}{gr}} = \frac{pC_{A0}\epsilon_{sol}M_n}{\frac{M_A C_{A0}}{f} + \frac{M_B C_{B0}}{g}} \quad (A-3)$$

을 얻는다. (A-3)식의 좌변은 Stepto가 유도한 식과 일치하고 우변의  $M_n$ 에 식을 대입하면 (33)식의 혼성 중합반응에 대한 식이 얻어진다.

## 사용기호

$b$  : effective bond length  
 $C_A(0)$ : initial concentration of functional group A  
 $C_{ext}$  : external concentration  
 $C_{int}$  : internal concentration  
 $C_{int,sol}$ : internal concentration of sol  
 $E(Y)$ : expectation of Y  
 $\epsilon$  : ring forming parameter  
 $\epsilon_{gel}$  : ring forming parameter of gel  
 $\epsilon_{sol}$  : ring forming parameter of sol  
 $f$  : functionality of monomer A  
 $g$  : functionality of monomer B  
 $M_f$  : molecular weight of monomer with f functional groups  
 $M_n$  : number average molecular weight  
 $M_w$  : weight average molecular weight  
 $N_r$  : average number of ring structures in a molecule  
 $N_{r,gel}$ : average number of ring structures in a gel molecule  
 $N_{r,sol}$ : average number of ring structures in a sol molecule  
 $P$  : extent of reaction  
 $P_c$  : extent of intermolecular reaction  
 $P_r$  : extent of intramolecular reaction  
 $P(F_A^{out})$ : probability that the chain extended from A is finite  
 $P(K)$ : probability that an arbitrary A reacts intermolecularly with other sol molecule when selected A is in sol  
 $P(K')$ : probability that an arbitrary A reacts intramolecularly with other sol molecule when selected A is in sol  
 $P(K'')$ : probability that an arbitrary A does not react when selected A is in sol  
 $Q_i$  : fraction of a monomeric unit with i reacted functional groups  
 $r$  : mole ratio of A to B  
 $u$  : same as  $P(F_A^{out})$

$v$  : minimal number of monomeric units consisting of a ring structure  
 $v$  : extinction probability  
 $W_{A(1)}$ : molecular weight of polymer including functional group  $A_{(1)}$

## 참고문헌

1. Family, F. and Landau, D. P. ed.: "Kinetics of Aggregation and Gelation", North-Holland, Amsterdam(1984).
2. Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", chap. 9, 10, Cornell Univ. Press, Ithaca(1953).
3. Flory, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083(1941).
4. Flory, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3091(1941).
5. Flory, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3096(1941).
6. Stockmayer, W. H.: *J. Chem. Phys.*, **11**(2), 45(1943).
7. Stockmayer, W. H.: *J. Chem. Phys.*, **12**(4), 125(1944).
8. Athreya, K. B. and Ney, P. E.: "Branching Processes", chap. 1, Springer, Berlin(1972).
9. Dobson, G. R. and Gordon, M.: *J. Chem. Phys.*, **41**(8), 2389(1964).
10. Dobson, G. R. and Gordon, M.: *J. Chem. Phys.*, **43**(2), 705(1965).
11. Gordon, M. and Scantlebury, G. R.: *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 3933(1968).
12. Dusek, K., Gordon, M. and Ross-Murphy, S. B.: *Macromol.*, **11**(1), 236(1978).
13. Dusek, K. in Goethals ed., E. J.: "Telechlic Polymers: Synthesis and Application", chap. 12, CRC Press, Boca Raton(1989).
14. Gordon, M. and Ross-Murphy, S. B.: *Pure and Applied Chem.*, **43**, 1(1975).
15. Gordon, M. and Scantlebury, G. R.: *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 604(1964).
16. Luby, P.: *J. Poly. Sci. Symposium Ser.*, **53**, 23(1975).
17. Stanford, J. L. and Stepto, R. F. T.: *J. Chem. Soc. Far. Trans. 1*, **71**, 1292(1975).
18. Stanford, J. L. and Stepto, R. F. T.: *J. Chem. Soc. Far. Trans. 1*, **71**, 1308(1975).
19. Macosko, C. W. and Miller, D. R.: *Macromol.*, **9**(2), 199(1976).
20. Macosko, C. W. and Miller, D. R.: *Macromol.*, **9**(2), 206(1976).
21. Miller, D. R. and Macosko, C. W.: *Macromol.*, **11**(4), 656(1978).

22. Miller, D. R. and Macosko, C. W.: *Macromol.*, **13** (5), 1063(1980).
23. Mikes, J. and Dusek, K.: *Macromol.*, **15**(1), 393 (1982).
24. Leung, Y. K. and Eichinger, B. E.: *J. Chem. Phys.*, **80**(8), 3877(1984).
25. Leung, Y. K. and Eichinger, B. E.: *J. Chem. Phys.*, **80**(8), 3885(1984).
26. Herrmann, H. J., Stauffer, D. and Landau, D. P.: *J. Phys. A: Math. Gen.*, **16**, 1221(1983).
27. Bansil, R., Herrmann, H. J. and Stauffer, D.: *Macromol.*, **17**(5), 998(1984).
28. Sarbian, A.: *Macromol.*, **24**(5), 1134(1991).
29. Aharoni, S. M.: *Macromol.*, **24**(1), 235(1991).
30. Stauffer, D., Coniglio, A. and Adam, M.: "Advances in Polymer Science 44", Springer, Berlin, 103 (1982).
31. Sander, L. M. in Godreche, C. ed.: "Solids far from Equilibrium", chap. 5, Cambridge University Press (1992).
32. Hendriks, E. M., Ernst, M. H. and Ziff, R. M.: *J. Stat. Phys.*, **31**(3), 519(1983).
33. Hendriks, E. M. and Ernst, M. H.: *J. Col. & Interface Sci.*, **97**(1), 176(1984).
34. Ziff, R. M. and Stell, G.: *J. Chem. Phys.*, **73**(7), 3492 (1980).
35. Galina, G. and Szustalewicz, A.: *Macromol.*, **22**(7), 3124(1989).
36. van Dongen, P. and Ernst, M. H.: *J. Phys. A: Math. Gen.*, **16**, L327(1983).
37. Gupta, A. M.: *Macromol.*, **24**(11), 3459(1991).
38. Kilb, R. W.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 969(1958).
39. Jacobson, H. and Stockmayer, W. H.: *J. Chem. Phys.*, **18**(12), 1600(1950).
40. Stepto, R. F. T. in Haward, R. N. ed.: "Developments in Polymerisation-3", Applied Science Publisher, 81(1982).
41. 전상민 : 석사논문, 포항공과대학교, 포항, 한국(1993).