報 文

# 高分子의 力學的 性質 序論

白 南 哲

1. 力學的 性質의 重要性
2. 力學上 用語의 定義
3. 粘彈性體의 擧動
4. 고무彈性의 熱力學

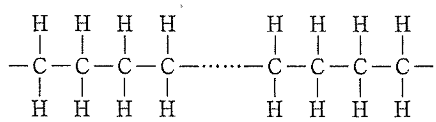
## 1. 力學的 性質의 重要性[1)]

現在 우리의 生活周邊에는 數를 헤아릴 수 없을만큼 많은 種類의 고무, 플라스틱스 및 纖維製品들이 存在한다. 따라서 이들 製品의 生産에 從事하는 化學者 또는 技術者의 數도 相當히 많은 것이다.

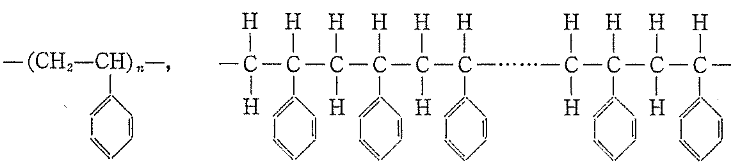
美國의 例를 보면 全體化學工業에 從事하는 化學者의 3分의 1에 해당하는 數가 高分子工業界에서 일하고 있다고 한다. 이들 高分子工業界의 技術者 또는 硏究者들이 分明히 알아두어야 할 問題의 하나가 高分子의 力學的 性質인 것이다. 本調査月報 6月號의 "高分子의 轉移"란 題目下에서도 言及한 바 있지만 力學的 性質을 究明함으로써 高分子材料 加工時의 力學的 擧動, 力學的 試驗法의 意義, 고무 또는 플라스틱스와 다른 構造材料와의 相違點, 化學構造와의 關係 等에 關하여 알 수 있게 되는 것이다.

高分子는 고무, 合成樹脂 및 纖維를 構成하고 있고 天然高分子中에는 天然고무, 蛋白質, Cellulose 등이 있다. 이 物質들은 大端히 높은 分子量을 가지고 있고 이 分子들은 보통 긴(長) 鎖狀을 하고 있다. 例를 들면 典型的인 高分子인 Polyethylene은 $CH_2$基가 긴 鎖狀으로 連結된 分子로 되어 있다.

$-(CH_2-CH_2)_n-$,



또한 Polystyrene 및 天然고무는,



$$-(CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2)_n-,\quad -CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\cdots\cdots-CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-$$

와 같은 構造를 하고 있다. 여기서 n는 重合度(Degree of polymerization, D.P.)라고 하며 數千 또는 萬以上인 것도 있다. 天然고무의 경우는 分子量이 70~100萬임으로 n는 約 10,000~15,000 程度가 된다.

高分子가 構造材料로 使用될 때에는 언제나 그 力學的 性質이 重要한 要素가 된다. 고무, 플라스틱스 및 纖維의 用途는 그의 化學的 性質보다

는 오히려 力學的 性質에 依하여 決定된다.

고무加黃體인 自動車타이어의 例를 들어 보면 버스타이어 및 小型乘用車타이어의 경우 우리나라와 같은 道路事情이 나쁜 條件下에서의 타이어는 彈性이 좋고, 強靭하여야 하며 耐磨耗性이 良好하며 自體發熱性이 적은 것이어야 하며, 主로 補裝道路上을 달리며 荷重을 크게 받지 않는 小型乘用車타이어는 이에 適合하도록 設計 配合되어야 할 것이다. 이와같은 일은 現場技術者들에 있어서 極히 重要한 問題가 되는 것이다. 이와 같이 設計配合하기 위하여 高分子의 力學的 性質을 잘 알고 있어야 한다는 것이다. 또한 硏究에 從事하는 사람은 各各의 高分子材料에 對한 特性에 關心을 가지게 될 것이며, 高分子를 合成하는 化學者는 希望하는 性質을 具備한 材料를 마치 衣裳디자이너가 마음대로 디자인하여 裁斷 그리고 完成시키듯이, 合成할 수 있게 하기 위하여 力學的 擧動이 化學構造와 어떠한 關係에 있는 가를 알아 두어야 한다.

高分子의 力學的 性質을 알기 위하여는 前述한 바 있는(本誌 6號) 高分子의 轉移, 結晶性, 크립, 應力緩和, Stress-strain 特性, 粘彈性, 履歷現象, 고무彈性, 其他 Rheology 上의 問題點들을 究明하여야 한다.

高分子의 性質은 여러가지의 條件에 따라 變化가 極甚하기 때문에 때로는 混亂이 惹起되지만 一般的인 原理 몇가지를 應用하면 이러한 變化現象도 손쉽게 理解할 수가 있다.

## 2. 力學上 用語의 定義

力學的 擧動은 物體에 힘을 加하였을 때에 일어나는 變形에 關係된다.

均質, 等方性인 彈性體의 力學的 性質은 가장 單純하며 그의 擧動은 다만 두가지의 定義에 依하여 決定된다. 그러나 異方性 或은 結晶性材料의 擧動은 보다 많은 數의 定數가 必要하다.

다음의 (그림 1)은 引張荷重에 依한 棒의 伸長을 나타내고 있다. 棒의 元길이가 $L_o$, 斷面積이 A이다. 引張力 F가 作用하여 棒은 $\Delta L$ 만큼 길어져서 全體의 길이가 L이 된다. Hook의 法則에 따르는 材料의 Young 率(Young's modulus) $E$는 引張應力과 引張 Strain과의 比로서 定義한다.

即,

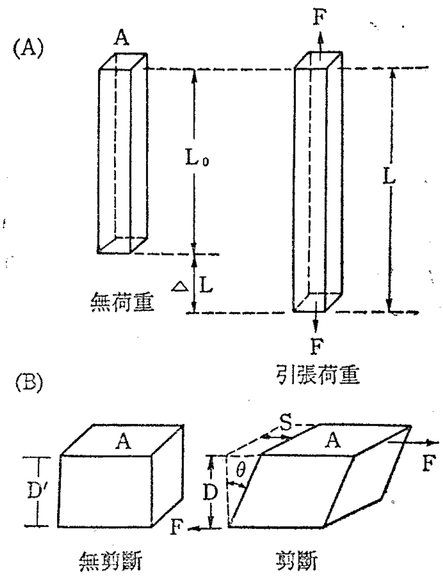
$$E=\frac{\text{引張應力 }\sigma}{\text{引張 Strain }\varepsilon}=\frac{\text{單位面積當의 힘}}{\text{單位길이當의 늘어남}} \qquad (1)$$

$$E=\frac{F/A}{\Delta L/L_o}=\frac{\sigma}{\varepsilon};\ \text{또는 } \sigma=\varepsilon E \qquad (2)$$

應力은 斷面의 單位面積當의 힘으로 定義하며 Strain $\varepsilon$은 이것이 적을 때에는 一般的으로

$$\varepsilon=\frac{\Delta L}{L_o} \qquad (3)$$

로 定義한다. Strain이 클 때에는 이외의 다음과 같은 定義가 便利할 때가 있다.




(그림 1.) (A) 棒의 伸長 (B) 直方體의 剪斷

Strain의 餘他의 定義로서는 (1) $\Delta L/L$; (2) $l_n(L/L_o)$; (3) $1/3[L/L_o-(L_o/L)^2]$가 있다. 두번

째의 $l_n(L/L_o)$는 때로는 眞 Strain(True strain)이라고 불리운다. 셋째번의 定義는 고무의 경우에 重要하며 고무彈性의 理論에서 誘導된 것이다.[2,6] 보통은 $\Delta L/L_o$로 定義하며 여기서도 이에 따른다.

또 壓力을 加하여 容積이 壓縮되는 即 壓力을 除去하였을 때에 元來의 容積으로 復歸하는 壓縮彈性(Compressive elasticity)의 경우도 마찬가지로 Compression stress를 $P/A$로 하면

$$(P/A)/(\Delta V/V)=x \tag{4}$$

로 나타낼 수가 있으며 여기서 $V$는 맨처음의 容積, $\Delta V$는 壓縮된 容積이다. 이때에 $x$를 壓縮彈性率(Compression modulus)라고 부른다. 一般的으로 다음에 說明할 剪斷彈性率(또는 Shear modulus, rigidity 등) 等을 總稱하여 彈性率(Elastic modulus)라고 한다.

다음의 〈表 1〉은 Strain에 대한 定義의 比較値이다.

〈表 1〉 **Strain의 定義比較**

| $\Delta L/L_o$ | $\Delta L/L$ | $l_n(L/L_o)$ | $1/3[L/L_o-(L_o/L)^2]$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.010 | 0.0099 | 0.00995 | 0.00990 |
| 0.050 | 0.0476 | 0.0488 | 0.0477 |
| 0.100 | 0.0909 | 0.0953 | 0.0912 |
| 0.200 | 0.167 | 0.1823 | 0.1685 |
| 0.500 | 0.333 | 0.4055 | 0.3518 |
| 1.000 | 0.500 | 0.6932 | 0.583 |

(그림 1) (B)에는 直方體의 剪斷(Shearing)例가 圖示되어 있다. 여기서 彈性率(Rigidity) 또는 剪斷彈性率(Shear modulus) G는 剪斷應力과 剪斷 Strain과의 比로서 定義된다.

即,

$$G=\frac{\text{Shear stress, } \sigma_s}{\text{Shear strain, } \varepsilon_s}$$

$$=\frac{\text{剪斷面積當의 剪斷力}}{\text{剪斷面間의 單位 距離當 剪斷}} \tag{5}$$

또는,

$$G=\frac{F/A}{S/D}=\frac{F}{A\tan\theta}=\frac{\sigma_s}{\varepsilon_s} \tag{6}$$

剪斷은 또한 비틀림을 받는 棒의 變形에 依하여도 發生한다. 圓筒狀의 棒이 角度 $\phi$ 만큼 비틀어 졌을 때에 剪斷彈性率은,

$$G=\frac{2\,LT}{\pi r^4\phi} \tag{7}$$

로 나타낸다. 但, $L$는 棒의 길이, $r$는 半徑, $T$는 棒을 $\phi$만큼 비틀 때에 所要되는 Torque이다. 萬一 棒의 斷面이 長方形인 경우에는 剪斷彈性率은,

$$G=\frac{16\,LT}{CD^3\mu\phi} \tag{8}$$

이 된다. 여기서 $C$는 棒의 幅, $D$는 두께, 四角棒일 때에는 $C$, $D$가 同一함.

形狀因子(Shape factor) $\mu$는 $C/D$의 函數이며 〈表 2〉와 같다.

〈表 2〉 **形狀因子 $\mu$의 값**

| $C/D$ | $\mu$ |
|---|---|
| 1.00 | 2.249 |
| 1.20 | 2.658 |
| 1.40 | 2.990 |
| 1.60 | 3.250 |
| 1.80 | 3.479 |
| 2.00 | 3.659 |
| 2.25 | 3.842 |
| 2.50 | 3.990 |
| 2.75 | 4.110 |
| 3.00 | 4.213 |
| 3.50 | 4.373 |
| 4.00 | 4.493 |
| 4.50 | 4.586 |
| 5.00 | 4.662 |
| 6.00 | 4.773 |
| 7.00 | 4.853 |
| 8.00 | 4.913 |
| 10.00 | 4.997 |
| 20.00 | 5.165 |
| 50.00 | 5.266 |
| 100.00 | 5.300 |
| ∞ | 5.333 |

只今까지 Young's modulus와 Shear modulus에 對하여 說明하였다. 다음은 容積彈性率(Bulk modulus) $B$에 대하여 記述하고자 한다. 이것은 靜水壓 $P$와 容積 Strain과의 比로서 定義한다.

即,

$$B=\frac{\text{靜水壓 } P}{\text{容積 Strain}}=\frac{\text{靜 水 壓}}{\text{單位 容積當 容積變化}} \qquad (9)$$

$$B=\frac{P}{\Delta V/V_o}=\frac{PV}{\Delta V} \qquad (10)$$

여기서 $V_o$는 元來의 容積, $\Delta V$는 壓力을 加하였을 때에 일어나는 容積變化이다.

때로는 彈性率을 그대로 使用하는 것보다 그의 逆數를 使用하는 것이 便利할 때가 있다. Shear modulus 및 Young's modulus의 逆數는 各各 剪斷콤플라이언스(Shear compliance) 및 引張콤플라이언스(Tensile compliance)라고 하며 記號 $J$로 表示한다. 容積彈性率의 逆數는 壓縮率(Compressibility)라고 한다.

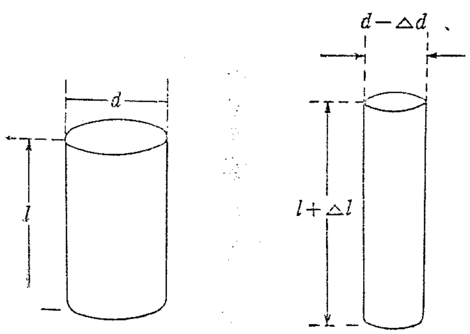
物體를 잡아당길 때에는 길이 및 斷面積이 變化한다. 이때에 포아손比(Poisson's ratio) $\nu$는 이들의 칫수變化와 關係있는 定數이며,

$$\nu=\frac{\text{單位 幅當의 幅의 變化}}{\text{單位 길이當의 길이의 變化}}=\frac{\Delta C/C}{\Delta L/L_o} \qquad (11)$$

이 된다. 引張時 物體의 容積이 變化하지 않으면 Poisson's ratio가 0.50이 되는 것을 證明할 수가 있다. 物體에 引張應力을 作用시키면 보통 그 容積이 增加하여 Poisson's ratio는 0.50 以下가 된다. 大部分의 物質은 이 比가 0.20~0.50 사이에 있으며 고무나 液體는 0.50에 가깝다.

이 事實을 證明하면 다음과 같다.

아래와 같은 그림의 圓筒 (a)를 잡아당겨서 (b)가 되었다고 하자. 이때에 延伸前의 容積變化가 없을 경우에는 다음의 式이 成立된다.




(a) (b)

即,

$$\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 l=\pi\left(\frac{d-\Delta d}{2}\right)^2(l+\Delta l)$$

$\pi/2^2$를 除去하면

$$d^2l=d^2l-2\,d\cdot\Delta d\cdot l+\Delta d^2\cdot l+d^2\cdot\Delta l-2\,\Delta d\cdot\Delta l\cdot d+\Delta d^2\cdot\Delta l$$

$\Delta$의 積은 값이 極히 微少하므로 無視한다면,

$$d^2l=d^2l-2\,d\cdot l\cdot\Delta d+d^2\cdot\Delta l$$

$$\therefore\quad 2\,l\cdot\Delta d=d\cdot\Delta l$$

$$\therefore\quad 2\,\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta l}{l}$$

即, $\quad 2\,q=\varepsilon$

(여기서 $\Delta d/d=q,\ \Delta l/l=\varepsilon,\ \mu=q/\varepsilon$)

따라서 $q/\varepsilon=1/2$이 된다.

萬一, 容積이 減少한다면

$$\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 l>\pi\left(\frac{d-\Delta d}{2}\right)^2(l+\Delta l)$$

임으로 $2q>\varepsilon$가 되어 $\mu=q/\varepsilon>0.5$와 같이 Poisson's ratio $\mu$는 0.5보다 커지며, 反對로 容積이 增加하면 $\mu=q/\varepsilon<0.5$가 되어 0.5보다 적어진다. 다음의 Poisson's ratio의 몇몇 例를 들어본다.

〈表 3〉 포 아 손 比

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cast iron | 0.17 | Cu | 0.36 |
| Concrete | 0.19 | Pb | 0.40 |
| Glass | 0.23 | Vulcanized rubber | 0.39~0.49 |
| Steel | 0.26 | Polyethylene | 0.48 |
| Aluminum | 0.33 | Gelled gelatin | 0.50 |

이 表에서 보는 바와 같이 高分子物質인 고무나 P.E.의 Poisson's ratio가 거의 0.5 cm에 가깝다는 事實이다.

여러가지의 彈性率은 相互間에 關係가 있어 等方性物體일 때에는 다음式으로 關係지을 수가 있다.

$$E=2\,G(1+\nu)=3\,B(1-2\,\nu) \qquad (12)$$

다음의 〈表 4〉는 여러가지의 Modulus와 Poisson's ratio 間의 相互關係를 나타낸 것이다.

〈表 4〉 彈性定數間의 相互關係

| Poisson's ratio | Young's modulus / Shear modulus | Bulk modulus / Young's modulus |
|---|---|---|
| 0 | 2.00 | 0.333 |
| 0.10 | 2.20 | 0.417 |
| 0.20 | 2.40 | 0.556 |
| 0.25 | 2.50 | 0.667 |
| 0.30 | 2.60 | 0.833 |
| 0.35 | 2.70 | 1.111 |
| 0.40 | 2.80 | 1.667 |
| 0.45 | 2.90 | 3.333 |
| 0.50 | 3.00 | ∞ |

大部分의 物質은 그 Young's modulus 가 Shear modulus 의 거의 2.5~3 倍의 크기로서 굳은 物質일수록 이의 比가 적어진다. 또한 物質이 液狀에 가까워 질수록($v \to 0.5$) Bulk modulus (容積彈性率)이 Young's modulus 보다 훨신 커지는 것도 알 수 있다. CGS 單位系에서 彈性率의 單位는 dyne/cm² 이며 英國系에서는 pound/in (psi)이다. 이 外에 여러가지 單位를 文献等에서 볼 수 있으나 單位換算方法을 다음에 表示하였다. 例를 들면 彈性率 100 psi 의 고무狀物質은 $6,895 \times 10^6$ dyne/cm² 의 彈性率을 갖는 것과 같다.

〈表 5〉 彈性率을 換算하는 係數

| 로 부터 | 로 換算하기 위하여는 | 을 곱하라 |
|---|---|---|
| psi | dyne/cm² | $6.895 \times 10^4$ |
| dyne/cm² | psi | $1.450 \times 10^{-5}$ |
| psi | kg/mm² | $7.03 \times 10^{-4}$ |
| kg/mm² | psi | $1.422 \times 10^3$ |
| g/denier | dyne/cm² | $8.83 \times 10^8 d$(密度) |
| g/denier | psi | $1.28 \times 10^4 d$( 〃 ) |
| dyne/cm² | bar | $1.00 \times 10^{-6}$ |
| dyne/cm² | kg/mm² | $1.02 \times 10^{-8}$ |
| kg/mm² | dyne/cm² | $9.806 \times 10^7$ |
| dyne/cm² | atm | $9.869 \times 10^{-7}$ |
| psi | atm | 0.0681 |
| atm | dyne/cm² | $1.013 \times 10^6$ |

高分子의 彈性率은 다른 物質에 比하여 大端히 廣範圍한 값을 보인다. Young's modulus 의 典型的인 값은, 고무가 $10^6$ dyne/cm² 이고 굳은 高分子는 $5 \times 10^{10}$ 이 되는 것도 있다. 高分子의 用途가 넓은 理由의 하나는 Stiffness 가 크게 差異나는 材料를 選擇할 수 있는데에 있다. 다음 〈表 6〉은 金屬, 유리 및 高分子物質을 含有하는 一般的인 材料들의 力學的 性質을 表示하였다. 金屬은 Polystyrene 과 같은 질긴 高分子의 거의 100 倍의 彈性率을 가지고 있다. 유리도 플라스틱스의 約 10 倍는 질기다. 이것이 플라스틱스의 用途面에서의 制約이다. 그러나 여러 경우에 있어서 플라스틱부분을 金屬部分보다 어느程度 크게 만들던가 또는 플라스틱스를 질기게 하기 위하여 Rib 를 使用함으로써 이 制約을 克服할 수가 있다.

〈表 6〉 各種材料의 力學的 性質比較

| 材 料 | Young's modulus (dyne/cm²) | Poisson's ratio | Tensile strength (psi) | T.S. / Density |
|---|---|---|---|---|
| Al | $7 \times 10^{11}$ | 0.33 | 9000 | 3300 |
| Cu | $12 \times 10^{11}$ | 0.35 | 39000 | 4300 |
| Sn | $4 \times 10^{11}$ | | 4000 | 700 |
| Pb | $1.5 \times 10^{11}$ | 0.43 | 2000 | 176 |
| Cast iron | $9 \times 10^{11}$ | 0.27 | 15000 | 1900 |
| Soft Steel | $22 \times 10^{11}$ | 0.28 | 60000 | 7500 |
| Glass | $6 \times 10^{11}$ | 0.23 | 10000 | 4000 |
| Glassy Silica | $7 \times 10^{11}$ | 0.14 | | |
| Graphite | $3 \times 10^{11}$ | 0.3 | 19000 | 7000 |
| Polystyrene | $3.4 \times 10^{10}$ | 0.33 | 6000 | 5600 |
| PMMA | $3.7 \times 10^{10}$ | 0.33 | 7000 | 5900 |
| Nylon 6-6 | $2 \times 10^{10}$ | | 10000 | 9100 |
| P.E. (Low density | $2.4 \times 10^{10}$ | 0.38 | 2000 | 2200 |
| Rubber | $2 \times 10^7$ | 0.49 | 2000 | 2000 |

## 3. 粘彈性體의 擧動

只今까지 完全彈性體만에 對하여 論하였다. 即, 完全한 Spring 으로 擧動한 것이다. 荷重에 依하여 一定量만큼 伸長하고 荷重을 除去하면 元來의 길이로 收縮한다. 高分子는 完全無缺하게 彈性的이 아니다. 彈性體의 特徵을 所有하고 있

는 反面 粘性液體의 特徵도 가지고 있다. 따라서 高分子는 粘彈性體로 알려져 있다. 液體는 剪斷應力을 받음으로써 變形되나 應力을 除去하여도 元來의 狀態로는 復歸되지 않는다.

Newtonian fluid(뉴우톤流體)의 粘性率(Coefficient of viscosity)은 接線方向의 剪斷應力과 速度勾配(Velocity gradient)와의 比로서 定義된다. (그림 1) (B)에서 粘性液體로 空間을 채운 面積 $A$의 2枚의 굳은 板이 힘 $F$를 받아 $v$의 速度로 相互間에 作用한다면 粘度(Viscosity) $\mu$는

$$\mu=\frac{\text{接線方向의 剪斷應力}}{\text{速度勾配}}=\frac{F/A}{v/D}=\frac{F/A}{\frac{\Delta s}{\Delta t}/D} \tag{13}$$

로 나타내며 剪斷速度(Rate of shear) 또는 速度勾配는,

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt}=\dot{\varepsilon}_s=\frac{v}{D}=\frac{\Delta S/\Delta t}{D} \tag{14}$$

가 된다. 速度는 剪斷變位 $S$에 대한 導函數로 定義된다. 粘性體에서는 變形에 抵抗하는 힘이 速度勾配에 比例한다. 粘性體가 變形할 때에는 Spring 에서와 같이 Energy 가 蓄積됨이 없이 熱이 되어 달아난다.

粘彈性體를 硏究하기 위하여는 여러가지의 試驗法이 使用되지만 適合한 것과 그렇지 못한 것이 있다. 解釋이 容易한 試驗法을 選擇하여야 한다. 어떠한 種類의 試驗法으로 測定된 값이 基本的인 因子가 매우 複雜하기 때문에 結果를 거의 理解하기 어려울 때가 있다. 가장 重要한 試驗에는 Creep, 應力緩和(Stress relaxation), Stress-strain 擧動 및 動力學的 擧動이 있다.

Creep 의 測定은 가장 손쉬운 方法이다. 試料에 荷重을 加하여 길이를 時間의 函數로 測定한다. 彈性體의 特徵인 瞬間的인 延伸이 일어날 뿐더러 粘性體이기 때문에 延伸이 時間과 正比例한다. 材料를 알맞게 評價하기 위하여는 Creep 擧動을 溫度 및 荷重의 函數로서 硏究하여야 한다.

應力緩和의 試驗에 있어서는 試料를 一定길이까지 빨리 잡아당겨서 길이를 一定하게 維持하는데 必要한 應力을 時間의 函數로서 測定한다. 應力은 最初에는 크지만 次次 低下한다. 物質에 따라서는 實際로 測定하고 있는 사이에 零까지 低下할 때가 있고 低下하지 않을 때가 있다.

Stress-strain 試驗은 試料를 一定伸率도 破壞가 일어날 때까지 伸長하여 行한다. 應力은 試料가 破壞 또는 降伏할 때까지 커진다. Stress-strain 曲線으로부터 物質의 彈性率, 極限伸長(Ultimate elongation) 및 破壞強度 即, 引張強度(Tensile strength)를 計算할 수가 있다. 이 曲線은 또한 物質이 脆弱性인 가 또는 延性인 가를 나타낸다. Strain 速度가 極히 높으면 이種類의 試驗은 衝擊試驗과 恰似하다. 衝擊試驗은 試料의 粘強性 即, 試料를 破壞하는데 必要한 Energy를 測定한다. Stress-strain 曲線內部의 面積은 物質이 破壞될 때까지에 吸收되는 Energy 에 比例한다. 이와같이 Stress-strain 試驗은 實用的인 見地에서 大端히 重要한 것이다.

動力學的 測定에 있어서는 時間과 함께 正弦的으로 變化하는 應力에 依하여 試料를 變形시킨다. 振動하는 應力과 Strain 과는 보통 位相이 同一치 않다. 이와같은 試驗으로 彈性率 및 力學的 減衰(Mechanical damping), 即, Energy 가 熱로 달아나는 것을 計算할 수가 있다. 測定은 一般的으로 넓은 振動數範圍에 걸쳐서 行하여 지던가, 또는 溫度를 變化시켜가면서 行한다. 動的 測定은 Tire 의 發熱이나 各種 構造에서 보는 危險한 共振防止등의 實用面에서 重要하다.

이 外에 高分子의 化學構造 및 分子構造를 硏究하는데, 또는 高分子의 構造와 轉移와의 關係에 有用하다.

粘彈性의 理論이 進步하여 動力學的 測定에서

Creep 또는 應力緩和의 擧動을 豫知하고 또한 이의 反對도 可能한 狀態에 到達하고 있다. 또, 力學的 性質 相互間의 關係도 알게 되었다. 그러나 其他 여러가지 力學的 試驗의 理論은 아직도 發展할 餘地가 있다. 例를 들면 材料強度理論은 아직 거기까지 進步되어 있지 않다. 脆化溫度(Brittle temperature), 磨耗(Abrasion), 疲勞(Fatigue), 硬度(Hardness) 및 摩擦(Friction) 등의 여러가지 試驗法의 意義도 完全하게 理解되지 못하고 있다. 이것은 경우에 따라서는 試驗法自體가 아직 科學的으로 되어있지 않기 때문이다. 그러나 試驗法이 改良되고 보다 많은 資料가 蒐集되면 經驗的인 歸納結果로부터 力學的 擧動의 보다 깊은 理解가 이루어 질 것이다.

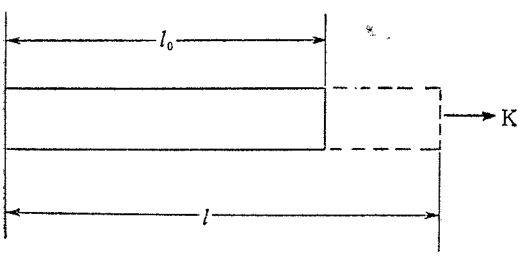
## 4. 고무彈性의 熱力學

고무彈性(Rubber elasticity)을 熱力學的으로 考察하여 보기로 한다.

이에 對한 硏究는 1806年 J. Dalton 에서 始作되어 J. Gough 등의 硏究를 거쳐 J. P. Joule 가 1839年 Goodyear 의 加黃實驗以來 加黃고무를 使用하여 實驗한 結果 고무彈性의 理論式을 처음으로 바르게 만들었다. 例를 들어서 이것을 考察하면 다음과 같다.

길이 $l_0$ 의 가느다란 高分子物質에 Stress $K$ 를 加하여 잡아당기면 길이 $l$ 가 되었다. 이때에 溫度는 一定하다.

$K$ 의 單位가 1 cm 를 움직이는데 必要한 힘이라고 하면, 이 고무에 주어진 일(Work)은 $(K\times dl)$이다. 단 $dt=l-l_0$ 이다.




또 熱의 出入이 있을 것이다. 이것을 $dQ$ 로 한다. 이때의 이 物質內部의 Energy $\bar{u}$ 는 增加하고 있다. 이 增加量을 $d\bar{u}$ 로 한다. 단 이때의 容積變化는 없는 것으로 한다. 따라서 그의 일 $-pdV$ 를 無視한다.

이때에는 熱力學第一法則 $dQ=d\bar{u}+$(일)에 따라

$$d\bar{u}=dQ+K\cdot dl \qquad (4.1)$$

여기서 $dQ=T\cdot dS$ 의 式이 必要하다. $T$ 는 이 物質의 絶對溫度, $dS$ 는 Entropy 變化이다. 또 헬름홀쯔의 自由에너지 $F$ 의 式에서

$$F=\bar{u}-TS$$

$F$ 의 一定溫度에서의 微少變化를 取하면

$$dF=d\bar{u}-T\cdot dS \qquad (4\cdot 2)$$

여기에 $dQ=T\cdot dS$ 를 代入하면 (4.1)로 부터

$$dF=d\bar{u}-T\cdot dS=K\cdot dl \qquad (4.3)$$

이 된다.

左右兩邊을 $dl$ 로 나누면

$$K=\frac{dF}{dl}=\frac{d\bar{u}}{dl}-T\frac{dS}{dl} \quad (\text{단 } T \text{ 는 一定})$$

$$K=\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T=\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial l}\right)_T-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \qquad (4.4)$$

이式으로 張力($K$)이 內部에너지項과 Entropy 項으로 되어 있다는 것을 알 수가 있다.

그런데 實驗的으로는 彈性이 1% 以下의 보통의 固體에서는 $(\partial S/\partial l)_T$가 無視됨으로 따라서

$$K\fallingdotseq(\partial\bar{u}/\partial l)_T \qquad (4.5)$$

가 된다. 다시말하면 $K$ 란 것은 一定溫度下에서 약간 잡아당겼을 때에 變化한 內部에너지에 相當한다. 即, 熱 또는 其他의 에너지가 物體의 內部에 蓄積된 것이다. 이경우에는 外部로부터 잡아당겨짐으로 原子 또는 分子間에 힘의 變動이 생겨 原子—分子間距離나 原子價角이 變化한다. 即, 外力이 이러한 狀態로 蓄積된 것이다. 結局 Potential 인 것이다.

이 蓄積된 Potential 이 反對로 外力이 除去되면 元形으로 收縮된다. 이것이 보통 固體의 彈性이다. 그래서 이 경우의 彈性을 에너지彈性

(Energy elasticity)라고 부르며 이때의 收縮力을 Potential force 라고 부른다.

그런데 W. B. Wiegand 나 J. W. Snyder 의 實驗에 依하면 加黃고무에서 35% 以下의 延伸의 경우에는,

$$(\partial \bar{u}/\partial l) \fallingdotseq 0 \qquad (4.6)$$

가 되는 것을 알았다.

따라서

$$K \fallingdotseq -T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \qquad (4.7)$$

가 되고 이때의 張力은 Entropy 項으로 나타나게 된다. 故로 이때의 고무彈性을 Entropy elasticity 라고 하며 이때의 收縮力을 Entropy force 라고 한다. 嚴密하게 (4.6)式이 零으로되는 物體를 理想고무(Ideal rubber)라고 한다.

即,

$$K = -T(\partial S/\partial l)_T \qquad (4.8)$$

### 參考文獻


1. Mechanical Properties of Polymers, Lawrence E. Nielsen, Reinhold Pub. Corp., New York
2. Alfrey, T. Jr., "Mechanical Behavior of High Polymers," New York, Interscience Publishers, Inc. (1948)
3. Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry," Ithaca, New York, Cornell University Press(1953)
4. Houwink, R., "Elasticity, Plasticity, and Structure of Matter," Cambridge, England, University Press (1937)
5. Stuart, H. A., "Die Physik der Hochpolymeren," Vol. 4, Berlin, Springer Verlag(1956)
6. Tobolsky, A. V., "Properties and Structure of Polymers" New York, John Wiley & Sons, Inc. (1960)
7. Treloar, L. R. G., "The Physics of Rubber Elasticity," Oxford, Clarendon Press(1958)
8. Rheology 入門, 井本立也 著, 高分子化學刊行會 發行(日本)


筆者 : 國立工業研究所 고무硏究室長

# 世界特許公報

編輯部 譯

## Skid 抵抗性 타이어

(佛蘭西 特許 1,371,133, 1964年 8月 28日)

Butadiene skid 의 重合物 共重合物을 配合한 타이어는 道路와의 密着力이 큼으로 Skid 가 잘리지 않고, 特히 濕한 路面에서의 Conerimg 特性이 좋다. Silica 系 充塡劑와 Carbon black 을 同時에 配合하여야 한다. Silica는 $SiO_2$, $CaSiO_3$ 中 어느 것이던지 粒徑이 0.01~0.1$\mu$, 表面積(B.E.T)은 100~300 $m^2/g$ 의 것을 使用하여야 한다. 이들 充塡劑는 Cis—1,4 PBD 와 天然고무 또는 SBR 과의 混合物인 경우 效果가 크다. 例를 들면 天然고무 50 과 上述한 고무 50, Black 50 을 配合한 고무의 타이어는 40km/hr 速度로 走行時 15 部의 $SiO_2$ 를 混入함으로써 摩擦係數가 18.5%로 增加한다.

## 타이어 몰드

美國特許番號 第 3,327,570 1967年 6日 27日 特許權 獲得者, J.D. Mc Clarran. 本特許는 미리 決定한 Groove 모양이 없는 고무로 둘러 쌓인 成型孔을 가진 Tread 고무를 만들기 爲하여 타이어의 몰드를 矯正하는 方法을 說明한 것이다. 이 몰드에는 하나의 層(Bed) 및 이 Bed 로 부터 延長된 한개의 Rib 가 있다. 핀 한個가 구멍에 곶혀 있고 타이어의 한쪽이 핀을 둘러싼 部分에서 잘려져 있다.