

고무탄성에 관한 分子特性

(下)

權 東 勇

4. 網目の 彈性

實際로 個個의 連鎖가 結合해서 하나의 網目構造를 형성하게 될 때만 重合體塊는 効果적인 고무가 되는 것이다. 이렇게 되면 事實上 한 連鎖가 다른 連鎖를 지나서 無限정 미끄러질때 일어나는 粘性流動 또는 粘性크리입(viscous creep) 같은 현상이 없어진다. 여러가지 가정하에 이런 網目構造에 있어서 stress-strain에 관련된 여러가지 式을 誘導할 수 있다.

우선 다음과 같은 여러가지 가정을 할 수 있다.

(1) 고무는 非壓縮性이다. 이것은 보통 考慮되고 있는 變形應力條件下에서 固體狀態 고무에 對해서는 거의 精確한 말이지만 고도의 靜水壓條件下에서나 어떤 이론적인 연구에 있어서 重要性을 가진 膨潤된 網目の 경우에 對해서는 성립되지 않는다.

(2) 連鎖 個個를 rjc 모델로 나타낼수 있는데, 이 모델의 妥當性에 對해서는 이미 考察해 본바 있다.

(3) 모두 連鎖는 동일한 分子量을 가진다. 이런 가정은 극도의 제약점이라고 볼 수 있겠지만 여기서 알 수 있는 것은 誘導될 式은 分子量과 관계가 없으므로 이러한 가정은 그 가치가 중요하지 않다는 점이다.

(4) 伸張되었거나 歪曲變形되었거나 破壞된 結

합에서는 아무런 에너지도 축적되지 않는다. 이 가정이 뜻하는 것은 彈性은 空間配置確率의 結果, 即 그 根源자체가 거의 entropy依存性이라는 점이다. Entropy spring이란 용어를 사용하여 高彈性고무物質에 관하여 記述하고 있다. 그런데 이것은 現在 잘못된 가정으로 알려져 있다.

(5) 고무는 伸張되지 않는 狀態에서 架橋된다. 이것은 보편적으로 통하고 있는 경우이다.

(6) 網目は 類似한 方式으로 變形되는데 各各의 要素는 전반적으로 體積과 동일한 方式으로 變形된다. 이러한 가정은 高伸張에서는 엄격하게 맞지 않는다.

(7) 變形의 程度는 式(3.21)이 妥當性을 가진다고 추정할 수 있을 정도로 충분히 작다.

(8) 連鎖는 모두가 그 末端 各各에서 網目に 連結된다. 從來의 加黃고무에 存在하고 있는 連鎖自由末端에 대한 補正을 약간 해주어야 한다.

要約해 보면 이들 가정은 strain이 작을 때는 合理的인 것으로 생각되지만 예컨대 高引張伸張인 條件下에서는 error가 심각한 것으로 생각된다.

우선 單位立方體의 고무物質에 순수하고도 均一한 strain을 가한다는 경우를 생각해 보자. Strain을 받으면 이 立方體는 변형되어 똑같은 모서리 길이 λ_1 , λ_2 및 λ_3 를 가진 平行六面體가 된다.

非壓縮性物質인 경우에는

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (3.22)$$

그런데 單位體積內에서 한쪽 末端이 한벌의 Cartesian座標의 原点에 있고 다른 한쪽 末端은 처음에는 (x_0, y_0, z_0) 에 있었으나 變形 stress를 가한 후에는 (x, y, z) 座標로 이동하는 하나의 連鎖(Fig. 3)에 관하여 별도로 생각해 본다.

만일 affine(擬似)變形的 경우를 가정해 보면 아래와 같이 되는데 이 경우

$$x = \lambda_1 x_0; \quad y = \lambda_2 y_0; \quad z = \lambda_3 z_0 \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

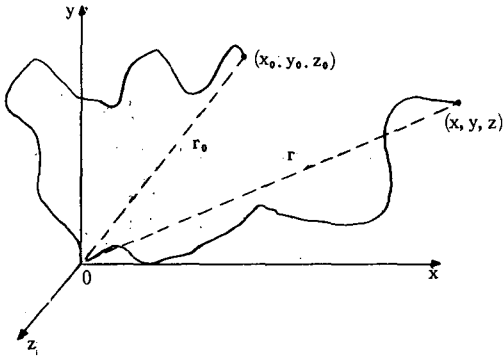


Fig. 3. 연쇄의 "affine" (擬似) 변형

에 있어서 座標軸들은 strain의 主軸과 一致하게 된다.

그런데 連鎖를 變形시킬 때의 作用한 일은 式(3.24)와 같이 變形된 거리를 통해 가해진 힘의 積分이다.

連鎖當 일

$$\int_{x_0}^{\lambda_1 x_0} F_x dx + \int_{y_0}^{\lambda_2 y_0} F_y dy + \int_{z_0}^{\lambda_3 z_0} F_z dz \quad \dots\dots\dots (3.24)$$

여기서 $F_x = x(3kT/na^2)$ 이므로 [式(3.21)로부터], 마찬가지로 해서 F_y 와 F_z 에 대해서도 동일한 表現을 할 수 있다.

∴ 連鎖當 일

$$\begin{aligned} &= (3kT/na^2) \left[\int_{x_0}^{\lambda_1 x_0} x dx + \int_{y_0}^{\lambda_2 y_0} y dy + \int_{z_0}^{\lambda_3 z_0} z dz \right] \\ &= (3kT/na^2) \left(\left[\frac{x^2}{2} \right]_{x_0}^{\lambda_1 x_0} + \left[\frac{y^2}{2} \right]_{y_0}^{\lambda_2 y_0} + \left[\frac{z^2}{2} \right]_{z_0}^{\lambda_3 z_0} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (3kT/2na^2) [(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2] \quad \dots\dots\dots (3.25) \end{aligned}$$

만일 單位體積當의 連鎖數를 N라하면 單位體積當 한 일은 모든 N개의 連鎖에 대하여 위에 나온 式의 和이 된다

∴ 單位體積當 일

$$\begin{aligned} &= (3kT/2na^2) \left[(\lambda_1^2 - 1) \sum_1^N x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum_1^N y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum_1^N z_0^2 \right] \quad \dots\dots\dots (3.26) \end{aligned}$$

그런데 strain을 받지 않은 상태에서의 連鎖 vector의 方向은 거의 不規則하기 때문에 x, y는 z方向에 대한 선택성은 전혀 없고, 또한 式(3.27a)와 같이 되기 때문에 이와 더불어 式(3.27b)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\sum x_0^2 + \sum y_0^2 + \sum z_0^2 = \sum r_0^2 \quad \dots\dots\dots (3.27a)$$

$$\sum x_0^2 = \sum y_0^2 = \sum z_0^2 = \frac{1}{3} \sum r_0^2 \quad \dots\dots\dots (3.27b)$$

$$\text{그러나 } \sum r_0^2 = Nr_0^2 \quad \dots\dots\dots (3.28)$$

위의 식에서 r_0^2 는 strain을 받지 않은 상태 R^2 에서 連鎖길이의 평균 제곱과 같고 rjc모델에 대해서는 式(3.28)은 na^2 와 같다. 즉,

$$\sum r_0^2 = Nna^2 \quad \dots\dots\dots (3.29)$$

式(3.27b)와 式(3.29)를 式(3.26)에 代入하면 單位體積當 일

$$\begin{aligned} &= (3kT/2na^2) (Nna^2/3) [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \\ &= \frac{NkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad \dots\dots\dots (3.30) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} G (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad \dots\dots\dots (3.31)$$

위의 식에서 $G = NkT$ 이며 shear modulus와 같다.

이 式은 單位體積當 彈性的으로 蓄積된 free energy이거나 變形時의 일을 나타내는 것인데 앞서나온 8가지 가정을 妥當하게 해 주는 것으로서 고무의 彈성을 完전하게 定義해 주는 것이다. 여기서 알 수 있는 것은 連鎖길이 na 는 이

式에서도 나타나지 않고 필요로 하는 고무의 分子構造에 관한 具體的인 것도 아니다.

式(3.31)로 부터 어떤 形式의 strain에 대한 stress-strain 관계를 정의할 수 있다(일례로 Treloar, 1975)²⁾ 예를 들자면 x方向으로의 단순伸張에 대해 考慮해 보기로 한다.

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$$

$\lambda_2 = \lambda_3 = \sqrt{1/\lambda_1}$ 의 관계가 성립되기 때문에 伸張時에 한 일은,

$$(W) = \frac{1}{2}G [\lambda_1^2 + (2/\lambda_1) - 3] \dots\dots\dots (3.32)$$

이고 tensile stress f 는 다음식으로 주어진다.

$$f = \partial W / \partial \lambda_1 = \frac{1}{2}G (2\lambda_1 - 2/\lambda_1^2) = G (\lambda_1 - 1/\lambda_1^2) \dots\dots\dots (3.33)$$

위의 식으로 부터 고무를 平衡伸張比 λ_1 까지 변형시키는데 필요한 tensile stress f 를 구한다.

4.1 網目缺陷 및 結晶化

㉔ 連鎖自由末端(連鎖의 한쪽 末端만이 結合되어 있는 것), ㉕ 閉루우프(closed loop), ㉖ 物理的인 뒤엉킴(physical entanglement) 및 ㉗ 結晶化 등에 기인한 補正을 해 줘야 하는바 이러한 補正에 대하여 考察해 보자.

連鎖末端에 대해 보편적으로 이루어지는 補正은 다음과 같이 概略的인 說明에서 나온바와 같은 理論(Flory, 1944)⁵⁾에 根據를 두고 있는 것이다.

架橋結合을 하기 전에 N_p 개의 일차 分子가 있다고 하면 이 分子들이 그 이상 더 架橋結合이나 루우프를 형성함이 없이 單一連鎖를 形成하는데 필요한 最少限의 結合(linkage)數는 $(N_p - 1)$ 이 된다. 추가로 생기는 각각의 架橋結合에 의해 폐(閉) 루우프(Fig. 4(나))가 생기던지(이 것에 대해서는 현재로서는 무시됨) 두개의 網目鎖가 생긴다. $(N_p - 1)$ 개의 초기 結合이 형성될 때 까지는 網目形成은 始作되지 않는다. 만일 이 수가 N_p 에 근사하다고 하면 有效架橋結合數 ν^e 는 總架橋結合數 ν_0 와 다음식과 같이 관계를 가

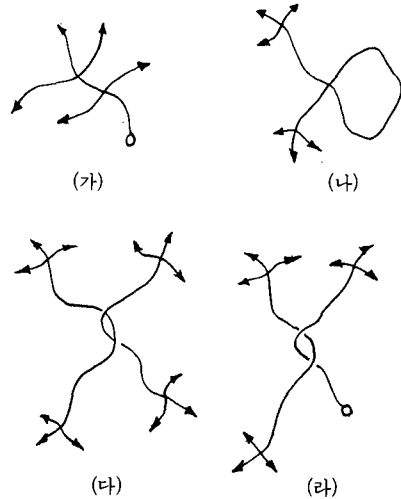


Fig. 4. 網目 결함의 形式.

- ㉔ 연쇄 자유말단 : ㉕ 폐루우프 :
- ㉖ 뒤엉킴 : ㉗ 연쇄자유말단에 인접한 뒤엉킴.

지게 된다.

$$\nu^e = \nu_0 - N_p \dots\dots\dots (3.34)$$

有效架橋結合 각각에 두개의 網目鎖가 形成되기 때문에 有效鎖(effective chain)數는 다음식으로 주어진다.

$$N_e = 2(\nu_0 - N_p) \dots\dots\dots (3.35)$$

$$= 2\nu_0 (1 - N_p/\nu_0) \dots\dots\dots (3.35a)$$

密度 ρ 인 고무에 대해서는,

$$N_p = \rho A_0 / M \dots\dots\dots (3.36)$$

위의 식에서 A_0 는 Avogadro數이다. 그런데 總連鎖數는 다음식으로 주어진다.

$$2\nu_0 = \rho A_0 / M_c \dots\dots\dots (3.37)$$

위의 식에서 M_c 는 架橋間의 分子量(附錄 3B 참조)이다.

이들 式을 結合해서 整理하면 다음과 같다.

$$N_e = \frac{\rho A_0}{M_c} (1 - \frac{2M_c}{M}) \dots\dots\dots (3.38)$$

式(3.35a)의 괄호속의項은總連鎖數로 부터有效鎖를 구하기 위한補正係數이다. 따라서 이것은式(3.38)의 괄호속의項의 경우와 같은 것이기도 하다. 典型的인 고무網目에 있어서 M_c/M 는 약 0.05이므로式(3.38)이 뜻하는 것은이係數를 무시하므로 해서 생긴 error는 약10% 정도라는 점이다.

Shear modulus G 는 다음式에 따라 N_e 로부터 쉽게 구할 수 있다.

$$G = N_e kT = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \dots\dots\dots (3.39)$$

(단, 式(3.38)은 妥当性이 있다고 가정 함).

위에서 나온 論法은 網目鎖와 連鎖自由末端에 대해서도 동일하게 적용되는 M_c 에 대한 均일한 값이라고 생각하는 것이다. 그래서 連鎖末端을 末端과 末端이 인접한 連鎖上的 두개의 網目接合點 사이에 있는 것으로 생각한다. 이와 같은 방법으로 連鎖末端을 보면 다른 連鎖末端 과는 한 接合點에 대해 가까운 위치에 있고 그 거리는 平均해서 절반되는 거리이다. 따라서 連鎖末端의 分子量 M_e 는 다음식으로 주어진다.

$$M_e = M_c/2 \dots\dots\dots (3.40)$$

이러한 着想에 대해서만이 널리 사용되고 있는式(3.38)은 필요로 하는 補正을 過大評價하고 있는 것으로 생각하게 되는 이유를 부여하게 되는 것이다.

그 뒤 더욱 具體的으로 非四官能性(non-tetrafunctional) 接合點, sol成分 및 不均一連鎖길이등과 같은 여러가지 因子를 考慮한 研究結果를 보면 實際로 Flory의 理論이 이 補正을 過大評價하고 있다. 일반적으로 이들 研究結果는 明白한 代數方程式과 直結된 것이 아니라 數值的인 方法(Scanlan, 1960⁶; Gordon *et al.*, 1970⁷)에 依한 分析을 필요로 하는 것이다. 近似的인 方式에 따라式(3.40)을 念頭에 두면式(3.38)에서 括弧속의項을 $(1 - M_c/M)$ 로 modify해서式(3.38)을 사용해야 할 理由가 다소 있다.

폐루프(closed loop)는 連鎖自體가 架橋結合할 때 생기는데 이러한 루프의 수를 계산할 수는 있지만(Walsh *et al.*, 1974⁸; Allen *et al.*,

1974⁹) 이들 루프가 彈性에 미치는 영향을 구하기는 어렵다. 폐루프의 영향은 용액중에서 架橋結合시켜 주어도 무시할 수 있을 정도까지는 되지 못한다.

重合係連鎖는 物理的으로 뒤엉켜 지게 되어 있다(Fig. 4(대) 및 4(라)). 만일 連鎖 2개가 Fig. 4(대)와 같이 엉켜 있을때 應력이 가해져서 초기에는 다소간 slippage가 일어난 뒤 接合點에도 달해서 效果的으로 다른 連鎖를 網目에다 附加시키게 된다. (만일 接合點 사이에서 매듭(knot)이 생기면 추가로 두개의 有效鎖가 생기게 된다) 다른 한편으로는 뒤엉킴이 連鎖自由末端과 관련될 경우(Fig. 4(라))에는 뒤엉킴이 slippage되지 않기 때문에 이 뒤엉킴은 效果가 없어진다. 분명히 架橋結合의 程度가 커질 수록 뒤엉킴이 나타내는 效果의 程度도 커진다. 이 限界를 지나면 連鎖의 總有效數는 化學的으로 架橋結合된 連鎖의 總數 $N_c + N_k$ 와 物理的인 뒤엉킴으로 인한 一定數의 網目鎖 N_k 와의 사이의 可變的인 總數와 같다. 即

$$N = N_c + N_k \dots\dots\dots (3.41)$$

따라서 N 과 N_c 를 따로 따로 결정할수 있다면 뒤엉킴이 미치는 영향을 알수 있게 된다. 이러한 接近法은 다음 식을 사용해서 自由末端에 對한 補正을 考慮하여 Mullins (1959)¹⁰가 제안한 것이다.

$$N_e = (N_c + N_k) \left(1 - \frac{BM_c}{M}\right) \dots\dots\dots (3.42)$$

위의 식에서 B 는 實驗常數이다.

Fig. 5는 Mullins의 研究結果로서 여기서 사용된 方法들에 관해서는 이미 論한바있다(고무학회지21(3,4). 권동용)

物理的인 뒤엉킴에 대한 보다 상세한 研究가 Meissner (1967)¹¹에 의해 수행되었는데 여기에 관해서도 마찬가지로 상세하게 검토된 바 있다(Graessley, 1974).¹²

고무 加黃體의 tensile stress-strain 곡선에서 일순간에 뚜렷이 上方向으로 만곡되는 것은 配向指向的인 結晶化에 기인한 것으로 보았던

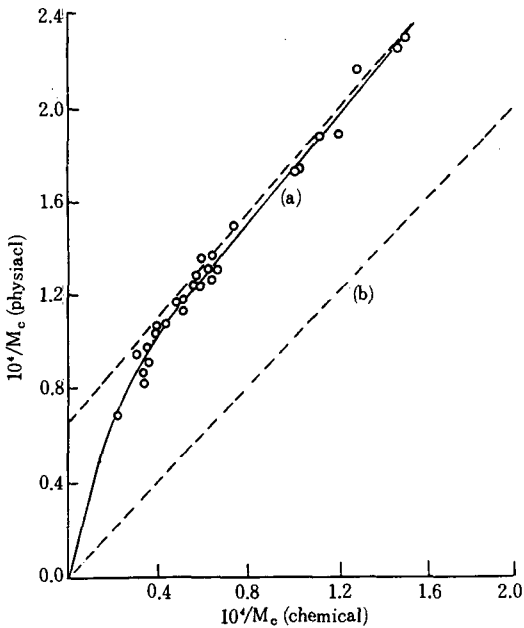


Fig. 5. 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 측정하
가교결합 정도의 비교.
실험결과 (a)와 이론 (b)과의 사이에 일치
하지 않는점은 뒤영킴에 기인한 것으로 볼
수 있음 (Mullins, 1959)¹⁰⁾

것이다. 그러나 그후에 관찰된 바로서는天然고
무의 stress-strain곡선은 이러한 配向指向的인
結晶化가 극히 감소될 때 100°C 정도로 높은 온
도에서 그 형상이 크게 변하지 않는다는 점이다
더우기 非結晶化 고무에서는 特徵的인 變曲부위
가 나타나기도 한다. 이러한 變曲부위는 앞서제
시된 8가지 가정에 입각한 분석에 의해서 予測
되는 것은 아니고 重合體連鎖의 明確한 伸張性
에 기인하는 것이다. 結論的으로 말하자면 結晶
化는 극한 파괴강도에는 영향을 미치겠지만 st-
ress-strain곡선의 형상에 미치는 역할은 작다
는 것이다.

4.2 實驗結果와의 比較

式(3.31) 및 式(3.33)과 같은 이것의 導函數
들은 고무網目的 stress-strain舉動을 予測할
수 있도록 한 것으로서 이들 式에 대한 妥當性
을 Treloar (1944)¹³⁾가 일련의 체계적인 실험을

통해 확인한 바 있다. 이들 實驗結果를 보면 壓
縮時와 線型伸張比 3까지 조건하에서 二次元的
等二軸伸張時에 理論値와 良好하게 一致하고 있
다. 伸張比가 클 수록 편차는 체계적으로 커지
고 있다. (Fig. 6(i) 및 6(ii)). 단순 伸張실험에
있어서 理論値와 實測値사이에서 두가지 主要한
편차가 나타나고 있다(Fig. 6(iii)). 伸張比가
1.5~5인 범위에서는 理論値는 實驗데이터를 상
회 하고 있는 반면 伸張比가 5이상인 경우에는
理論値는 實測値를 훨씬 하회하고 있다.

理論値와 實測値사이의 편차는 $r \ll na$ 일때 式

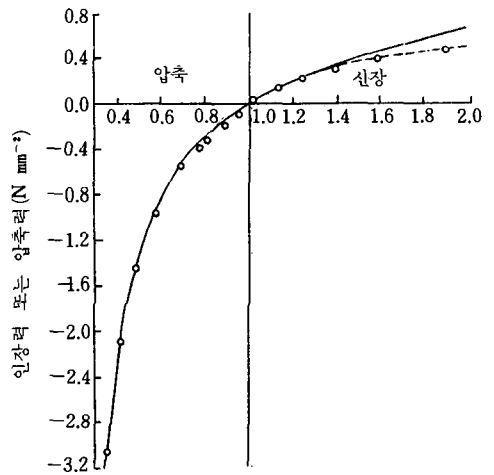


Fig. 6(i)

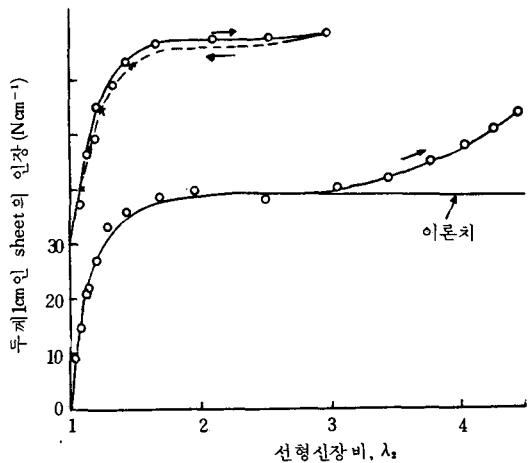


Fig. 6(ii)

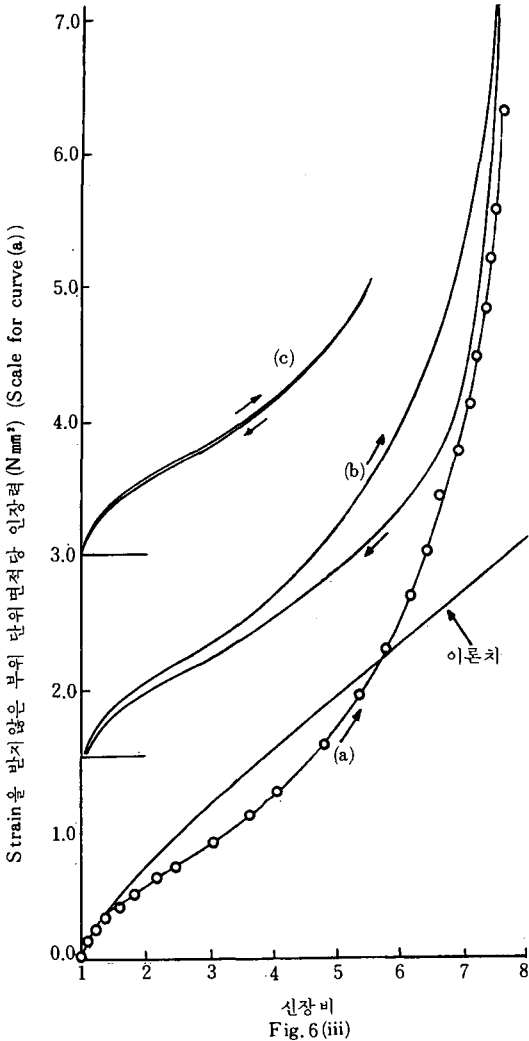


Fig. 6. Gauss의 탄성론과 실험데이터와의 비교.
 (i) 압축 및 저신장 - 곡선은 이론치임 :
 (ii) 이차원 등이축 신장. 위쪽 곡선에서 원점의 위치가 옮겨져 있으며 이곡선은 시료를 $\lambda_s = 3$ 까지 신장했을 때의 hysteresis곡선임 :
 (iii) 단순 신장시의 파괴 [곡선 (a)]. 곡선 (b)와 (c)는 원점이 옮겨간 hysteresis곡선임. (Treloar, 1944)¹³⁾

(3.21) (이 식은 당시 Gauss 통계를 사용해서 유도한 것임)을 식 (3.20)에 대한 近似式으로 사용한다는 가정에서 대부분 생겨난 것이다.

이들 결과로 분명히 알 수 있는 것은 高伸張에서는 이러한 簡素化는 妥當치 못한 것으로 생

각할 수 있다는 점이다.

5. 非가우스 網目 (Non-Gaussian Network)

예를 들자면 逆량제방函數를 사용하여 식 (3.20)을 誘導한다는 것은 가우스의 분석법이 網目鎖의 명확한 伸張性을 고려하지 않고 있다는 異論을 극복한 것이다. 그러나 “량제방 통제”를 합리적이면서도 수학적으로 취급하기 쉽도록 하자면 몇가지 가정을 도입하여 非가우스조건 (non-Gaussian condition) 하에서 量제방통제를 엄격히 妥當性 있게 해야한다. 이러한 正當化는 가우스 통계보다는 實驗데이터에 이들 식이 훨씬 더 맞다는 사실에 연유하고 있다.

이러한 接近法중 한가지는 James와 Guth (1943)¹⁴⁾에 의한 three-chain model인데 이 model에서는 正方形의 座標系(이것은 엄격히 말해서 가우스 連鎖에 대해서만 妥當性이 있음)의 軸에 평행한 別도의 3개의 連鎖를 가지고서 網目を 대체한다고 가정하고 있다. 이렇게 하므로서 strain을 받지 않은 單位面積當의 引張力(f)과 伸張比(λ)와의 관계를 나타내는 다음 식이 얻어진다.

$$f = \left(\frac{NkT}{3}\right) n^{1/2} \left\{ \zeta^* \left(\frac{\lambda}{\sqrt{n}}\right) - \lambda^{-3/2} \zeta^* \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda/n}}\right) \right\} \dots \dots \dots (3.43)$$

Fig. 7은 Treloar가 이 식을 實驗데이터에 맞춰보고자 시도한 결과를 나타낸 것인데 低伸張에서 다소 不一致하는 점이 있는 것을 除外하고서는 의외로 잘들어 맞고 있음을 알 수 있다.

만일 量제방 수열 전개식의 첫번째項만을 사용하면 식 (3.43)은 식 (3.33)으로 환산된다.

기타 逆량제방函數에 입각한 network model로는 Flory와 Rehner (1943)¹⁵⁾의 tetrahedral model이 있는데 이 model은 그 후에 변형되어 Treloar 식(1946)¹⁶⁾과 逆량제방 近似式(Treloar, 1954)¹⁷⁾으로 되었다. 유사한 결과를 나타내는 이들 식의 상대적인 가치에 대하여 Treloar (1975)²⁾가 토론을 한 바 있는데 Treloar가 지적한 바에 의하면 three-chain model의 계산

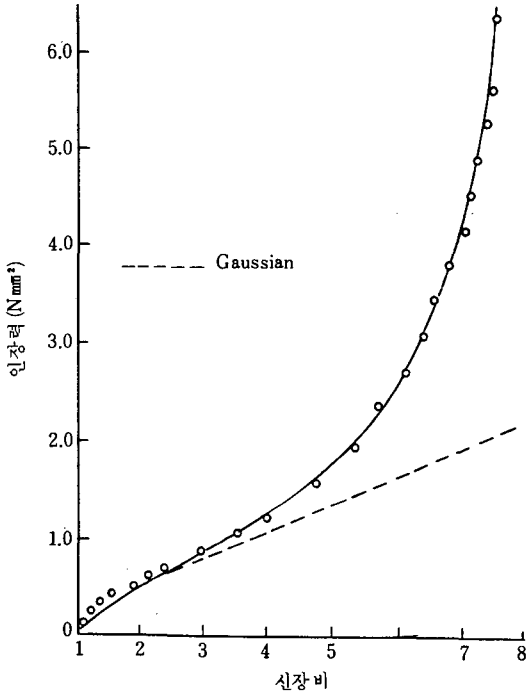


Fig. 7. 실험 데이터에 비가우스 인장력-신장비의 관계를 적용한 예.
단, $NkT = 0.273Nmm^{-2}$, $n = 75$ (Treloar 1975)²⁾

이 용이하다는 점에서 월등하게 우수한 장점을 가지고 있다는 것이다.

가우스 모델과 여러가지 랑제방 모델과의 사이에 한가지 흥미로운 차이점은 가우스 모델은 등價不規則結合 a의 길이 또는連鎖길이와는 관계없는 stress-strain 관계를 나타내는데 반하여 랑제방식에는連鎖當等價不規則結合의 數인 n을 포함하고 있다는 것이다. 따라서 동일한 길이(na)를 가진連鎖에 있어서 stress-strain 관계는 등價不規則結合의 길이의 函數가 된다. 다시말하자면 a값을 조절함에 있어서重合係의 分子構造는 高strain에 있어서 stress-strain 擧動에 영향을 미친다는 것이다.

6. 其他 關係式

랑제방 모델과 가우스식 외에도 여러가지 기타 관계식을 유도하여 고무 탄성을 記述하고 있

다. 이들 관계식은 어떤 研究에 있어서는 다소 불명확한 점이 있겠으나 대체로 세가지로 구분된다.

1. Mooney型 關係式
2. 보다 일반적인 關係式의 변형
3. 非엔트로피 關係를 포함하는 關係式

6.1. Mooney型 關係式

1940년 Mooney¹⁸⁾가 提案한 바에 依하면 단순 伸張時의 고무의 引張力과 伸張比와의 가우스의 式(3.33) 보다 다음과 같은 곡선은 半經驗的인 式과 훨씬 일치하게 된다는 것이다.

$$f = 2(\lambda - 1/\lambda^2) (C_1 + C_2/\lambda) \dots\dots\dots (3.44)$$

이 式은 고무에 단순한 剪斷力이 작용할 때는 Hooke의 法則을 따른다는 가정에 根據를 두고 있다. 여기서 알 수 있는 것은 $C_2 = 0$ 인 경우에 式(3.44)는 式(3.33)으로 간략하게 된다는 점이다. 이 式이 처음으로 제안된 이래 C_2 의 중요성을 발견하여 이것을 분자특성에다 관련시키고자 상당히 많은 노력을 기울여 왔던 것이다. 몇가지 研究결과에 의하면 팽윤된 고무에서 C_2 값은 고무의 體積分率에 따라 달라지며 고무의 體積分率이 약 0.2가 되면 C_2 값은 0이 된다는 것이다. 현재 널리 용인되고 있는 사실로서는 주의하여 $C_2 \rightarrow 0$ 가 되게 취해서 측정전에 고무를 평형이 되게 한다(실제로 이것은 용매를 사용하던지 높은 온도에서 측정을 한다).

f 와 λ 를 측정해서 그 결과를 $1/\lambda$ 에 대하여 $f/2(\lambda - 1/\lambda^2)$ 형식으로 plot하면 기울기는 C_2 가 되고 截片($C_1 + C_2$)은 $1/\lambda = 1$ 에서 수직축에 있게 된다. 實驗結果에 의하면(Gumbrell *et al.*, 1953)¹⁹⁾ 架橋密度의 정도에 따라 C_1 이 여러가지로 나타나지만 C_2 는 그렇지 않다는 것이다. 더우기 C_2 값은 膨潤된 狀態와 未膨潤된 狀態의 고무에 의해서 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다[Fig. 8(a), 8(b) 및 8(c)].

그러나 여기서 주목해야 할 것은 근래에 발표된 논문(Boyer and Miller, 1977)³⁴⁾을 보면 고

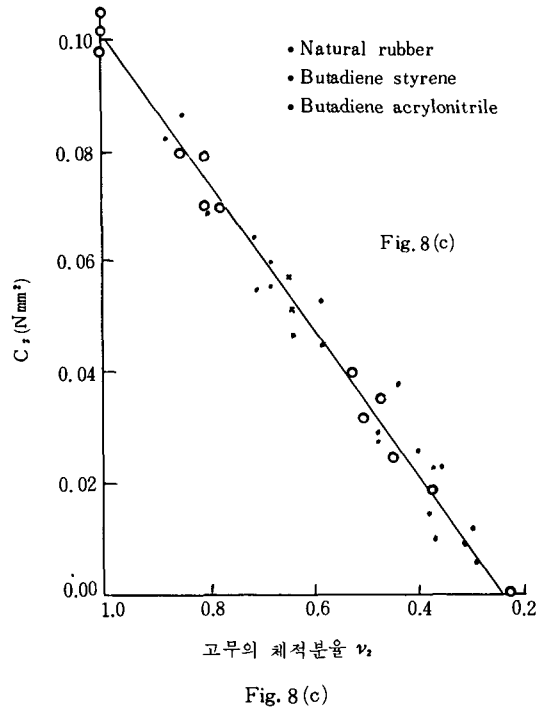
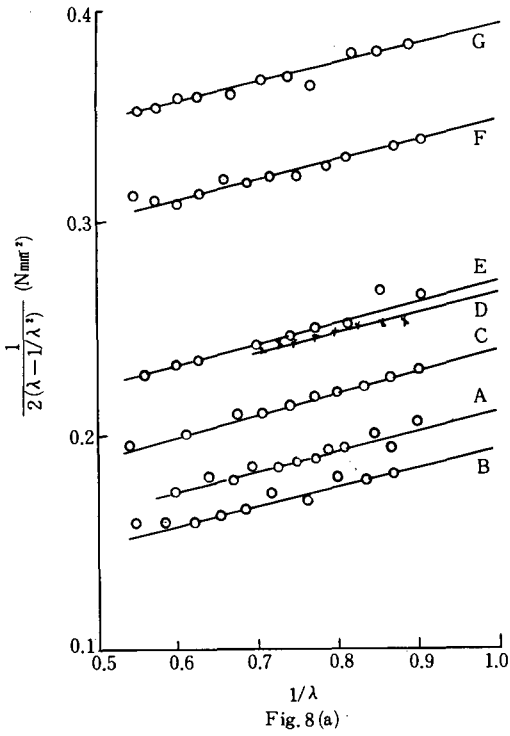
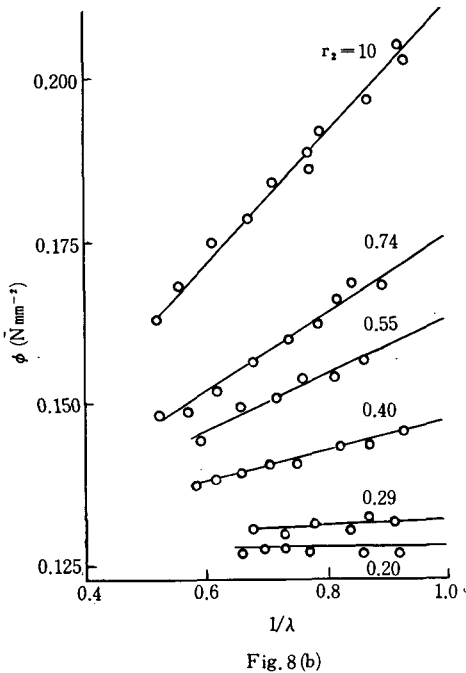


Fig. 8. Mooney식의 C_2 항

- (a) 각종 고무에 있어서의 $1/\lambda$ 에 대한 $f/2(\lambda - 1/\lambda^2)$ 의 plot. 기울기(C_2)는 실제로 고무의 종류와는 무관하다 :
- (b) $\phi = C_1 + C_2/\lambda$ 일때 $1/\lambda$ 에 대한 ϕ 의 plot. 기울기(C_2)는 팽윤정도가 클수록 감소하고 있다(ν_2 는 고무의 체적분율) :
- (c) ν_2 에 대한 C_2 의 plot. 직선은 중합체 종류와는 무관하다. (Grumbrell *et al.*, 1953)¹⁹



무와 고무사이에 다소 변화가 나타나고 있으며 이것은 連鎖間거리와 관련된다는 점이다. 單位連鎖當의 斷面積에 대하여 C_2/C_1 를 log-log plot해 보면 중합체에 대해서는 기울기가 (-)인 독특한 직선으로 되었다는 것이며, 또한 지적된바로서는 단순伸張 이외의 變形樣式에 있어서 C_2 를 사용하면 가우스 統計方法으로 얻는 것보다 더 나을 것이 없는 結果를 얻게 된다는 것이다. C_2 가 非가우스 統計, 内部에너지 效果, 히스테리시스(hysteresis), 뒤엇킴 및 規則적인 packing등과 같은 여러가지 因子들과 관련을 가지고 있다하더라도 어떤 일반적인 합치사항에

도달하지 못하고 있다. 다소 구체적인 사항에 관해서는 6.3節에서 記述하기로 한다.

Mooney 식은 이런 점에 있어서 그다지 성공을 보지 못하고 있음에도 불구하고 Rivlin과 Saunders (1951)²⁰⁾ 같은 학자들에 의한 고무單性에 관한 다수의 現象學的理論의 근거를 마련해 주고 있다. 이러한 非分子論에 대한 討論은 本論의 領域밖의 것이다.

6.2. 보다 일반적인 관계식

과거 수년간 초기에 유도된 “가우스” 식 (3.30) 과 유사한 여러가지 식들이 제안되고 있는데 이들 식은 다음과 같은 일반형식을 가지고 있는 것으로 생각된다.

$$W = A \left(\frac{NkT}{2} \right) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) - B (NkT) \ln(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \dots \dots \dots (3.45)$$

式 (3.30) 은 A=1이고 B=0인 특별한 경우이다. 기타 학자들이 제안한 A와 B의 값들은 Table 1 에 나와 있다.

Table 1. 여러가지 고무 탄성론에 따른 식 (3.45)의 Front Factor A와 B의 값

A	B	논문저자	년도	관련대상및조건
1	1/2	Flory ²¹⁾ ; Wall and Flory ²²⁾	1950 ; 1951	
1/2	0	James and Guth ²³⁾	1947	규칙가교결합
1	0	Treloar ²⁴⁾	1943	고무의비압축성
1	1	Hermans ²⁵⁾	1962	

건조한 非壓縮性고무에 있어서 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 가 1이 기 때문에 B를 포함한 項은 반드시 0이다. B가 0이 아닌 값을 가진 식을 사용할 때는 非壓縮性의 가정을 排除하고 式은 膨潤된 고무에만 관련되며 C₂의 複雜性을 피할 수 있는 factor 를 사용해야 한다. 이러한 모든 식의 妥當性은 高伸張에서는 없어지고 만다.

여러가지 理論이 慎重하게 檢討되었는데 (Smith, 1972¹⁾; Treloar, 1975²⁾ 이들 理論에서는 여러가지 論議를 불러 일으켜 이중에서 front

factor A와 B에 대해서는 Herman²⁵⁾의 이론인 1의 값을 용인하게 되었다.

근래에 와서 도입된 중요한 변화는 체적이 V (R₁³) 인 網目鎖의 變形되지 아니한 상태에서의 평균 제곱 길이는 특정 온도 T (R₀³) 에서의 相應하는 自由末端의 평균 제곱 길이와 반드시 동일한 것이 아니라는 인식에서 비롯되었다. 이들 두가지 평균제곱 길이의 比(η)는 거의 1에 가까운데 이것은 결합 주위에서의 内部廻轉은 거의 自由로운 것은 아니나 空間에서의 相互作用에서 기인하는 障礙 potential에 의해 제한된다는 사실은 R₀³가 어느정도 온도의 函數인 반면 R₁³는 그렇지 않다는 것을 뜻하는 것이다. 따라서 式 (3.45) 를 다음과 같이 변형시킬 수 있다.

$$W = A \left(\frac{NkT}{2} \right) [\eta (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] B (NkT) \ln(\eta^{3/2} \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \dots \dots \dots (3.46)$$

이 식에 있어서 오른쪽에 있는 마지막 項은 고무가 非壓縮性인 경우이더라도 0은 아니다. 式 (3.45)에서와 같이 이 式은 가우스 통계가 타당할 경우, 즉 r ≪ na 인 경우에 이들 조건하에 타당성을 가질 뿐이다. 그러나 James 및 Guth의 3-chain model을 변형시켜 A, η 및 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 가 1이 아닌 값들을 가진다는 사실을 고려해 넣을 수 있다.

만일,
 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 = V/V_0$ 이면

(위의 식에서 V₀와 V는 각각 伸張前後의 체적이다)

$$\lambda_2, \lambda_3 = (V/V_0) (1/\lambda_1) \text{ 이 된다.}$$

따라서

$$\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = (V/v_0) (1/\lambda_1)$$

가 되고 $\lambda_2 = \lambda_3$ 가 된다.

$\lambda^{-3/2} \zeta^* (1/\sqrt{\lambda} \sqrt{n})$ 의 級數展開式에서 단지 첫 번째 項만 무시할 수 없고 Ne가 有效連鎖 數라 하면 이런 條件하에서 James-Guth model은 다음과식과 같이 된다.

$$f = A \left(\frac{N_e k T}{3} \right) n^{1/2} \eta \left(\zeta^* \frac{\lambda}{\sqrt{n}} \right) - A N_e k T \eta \left(\frac{V}{V_0} \right) \frac{1}{\lambda^2}$$

..... (3.47)

式(3.47)은 未伸張面積當의 引張力 f 와 現在 이용되고 있는 伸張比 λ 와 의 關係를 나타내는 가장 양호한 半實驗式이다.

6.3. C_2 의 特性에 관한 몇가지 觀察

半實驗的인 Mooney 式(3.44)을 보다 根本的으로 誘導된 式(3.47)과 관련 짓고자해도 이들 두가지 式은 같지가 않다.

式(3.44)를 다음과 같이 다시 쓸수 있다.

$$f = 2C_1 (\lambda - 1/\lambda^2) + 2C_2 (1 - \lambda^3) \dots\dots (3.48)$$

여기서 $C_2 = 0$ 이면 式은 式(3.33)과 동일해지며 $C_1 = (NkT/2)$ 라 하고 이러한 均等關係가 妥當하다면 式(3.48)은 다음식과 같이 된다.

$$f = NkT (\lambda - 1/\lambda^2) + 2C_2 (1 - 1/\lambda^3) \dots (3.49)$$

Mooney 식은 連鎖末端에 對한 補正을 하지 않고 있으므로 이 경우에 있어서 N 은 實際의 連鎖數를 나타낸다.

式(3.38), (3.47) 및 (3.49)를 結合시켜 다시 정리하면 다음과 같이 된다.

$$C_2 = \frac{AkT\eta\rho A_0}{2M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(\frac{1}{1-1/\lambda^3}\right) \times \left[\frac{n^{1/2}}{3} \left(\zeta^* \frac{\lambda}{\sqrt{n}}\right) - \left(\frac{V}{V_0}\right) \frac{1}{\lambda^2} \right] - \frac{NkT \cdot \lambda}{2}$$

..... (3.50)

$A, \eta, (V/V_0)$ 가 1이고 $N = N_e$ 이며 Langevin 展開式의 첫번째 項만을 사용할 경우에는 式 전체는,

$$C_2 = 0 \dots\dots\dots (3.51)$$

實際로 η 은 1보다 작고 (V/V_0) 는 1보다 크며 (N_e/N) 은 1보다 작다. 이러한 경우에 있어서 式(3.50)은 C_2 에 대한 (-)값을 준다. 실험 결과에 의하면 0.3~1.0의 범위에서는 C_2/C_1 의

값을 나타내기 때문에 式(3.50)은 분명히 妥當치 못하고 C_2 의 特性을 추가적인 因子들인 $A, \eta, N_e/N, V/V_0$ 등의 項으로는 說明이 不可能하다.

따라서 다음과 같은 狀況을 알 수 있다.

1. C_2 는 보통 고무의 종류에 따라 그다지 영향을 받지 않는다.
2. C_2 는 보통 架橋結合의 정도에 따라 그다지 영향을 받지 않지만 均일한 網目構造인 경우 架橋密度가 증가함에 따라 0으로 되는 경향이 있다 (Morton, 1977)²⁶⁾.
3. 物質의 팽윤이 큰 경우에는 C_2 가 0으로 되는 경향이 있다.
4. 測定전에 조심스럽게 고무를 平衡에 도달하게 하면 C_2 는 0이 되는 경향을 보이는데 여기서 알아 두어야 할 것은 이러한 관점에 대해서는 완전히 일치된 의견이 있지 않다는 점이다.
5. C_2 는 引張試驗時에 가장 큰 중요성을 가진다.

위에 열거한 여러가지 인자들을 염두에 두고 제안하는 바는 Mooney식을 다음과 같은 형식으로 다시 쓰면 좋겠다는 것이다.

$$f = 2[C_1 + C_2] (\lambda - 1/\lambda^2) \dots\dots\dots (3.44a)$$

위의 식에서 C_2 는 伸張比 λ 에 따라 달라지는 modulus 성분으로서 C_2/λ 와 동일하다. 따라서 伸張이 커질수록 어떤 인자들이 modulus를 감소시키겠다는가를 고려해 볼 필요가 있다. 여기서 두가지 가능한 分子因子로는 ㉠ 伸張時에 일어나는 disentanglement와 ㉡ 實質的인 連鎖(實連鎖)가 미치는 영향의 결과인데 ㉡에서는 제한된 것은 아니지만 虛連鎖(phantom chain)에 대하여 공간중에서 어떤 확실한 위치를 차지하는 단지 하나의 實質的인 segment가 存在하는 것이다.

만일 그 效果가 disentanglement에 의한 것이고 또한 re-entanglement가 순간적인 과정이 아니라면, 이런 경우에서 豫測할 수 있는 것은 收縮時의 stress-strain 곡선은 伸張時에 나타나는 곡선과 일치하지는 않으나 modulus가 낮

아진다는 점이다. 이러한 hysteresis 효과가 잘 알려져 있는 것은 물론이다.

Boyer와 Miller (1977)³⁴⁾가 발표한 논문에 의하면 分子間거리(連鎖當의 斷面積으로 나타낸 것임)에 따라 C_2/C_1 가 감소한다고 하고 있는데 이 논문은 뒤엉킴論(entanglement theory) 및 “local order”論과 일치하는 것이다. 이 논문에서는 이들 두가지 理論에 대한 論爭點에 관하여 비평적으로 검토를 하고 있다. 관련된 modulus가 C_2/λ 라는 위에 나온 제안은 local order論보다는 오히려 뒤엉킴論쪽을 지지하는 것이다. 그 이유는 λ 이 증가할 수록 C_2/λ 는 감소하지만 λ 의 증가로 인하여 local order가 증가하기 때문이다.

7. 熱力學的特徵

이제까지 記述된 고무탄성論의 가정의 근거는 變形도중 일어나는 彈性應力은 주로 고무網目的 空間配置에서의 entropy變化에 起因하는 것이고 内部 energy變化를 무시한다는데 있다. “Entropy spring”이라는 表現을 사용하여 이러한 고무의 舉動을 묘사하고 있다. 그런데 이러한 가정에 대한 증거를 고려해서 最近의 研究結果가 이러한 가정이 모두 眞實되지 못하다는 것을 보여 주고 있다는 것을 제시할 필요가 있다.

熱力學 第1法測에 따를 것 같으면 “에너지와 격리된 系에 있어서 이 系內에서 일어나는 變化도중 전체 에너지는 일정하다”고 하고 있다. 즉 이 법칙에서는 系가 吸收한 熱量이 ΔQ 이고 이 系에 대하여 한 일이 ΔW 인 경우에는 이 系의 内部에너지의 變化는 ΔU 가 된다는 것인데, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \dots\dots\dots(3.52)$$

그런데 熱에너지의 量은 強度因子(溫度, T)와 容量因子(entropy, S)와의 積으로 생각할 수 있다. 마찬가지로 機械的인 에너지는 힘(強度因子)과 거리(容量因子)와의 積이고 電氣에너지는 電位(強度因子)와 電氣容量과의 積이다.

熱에너지에 대한 관계를 式으로 나타내면

$$\Delta Q = T \Delta S \quad \dots\dots\dots(3.53)$$

式(3.52)와 式(3.53)을 결합시키면

$$\Delta U = T \Delta S + \Delta W \quad \dots\dots\dots(3.54)$$

그런데 다음과 같은 관계식으로 定義되는 Helmholtz free energy를 도입하는게 편리하다.

$$A = U - TS \quad \dots\dots\dots(3.55)$$

따라서 一定溫度에서의 變化에서 式(3.55)는

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S \quad \dots\dots\dots(3.56)$$

式(3.54)와 式(3.56)을 결합시키면 等溫過程에 대해서는

$$\Delta A = \Delta W \quad \dots\dots\dots(3.57)$$

만일 引張力 f를 고무에 가해 길이 Δl 만큼의 變化를 가져왔다고 할 경우 이때 한 일 ΔW 은

$$\Delta W = f \Delta l \quad \dots\dots\dots(3.58)$$

추가로 體積變化 ΔV 를 일으키는 流體靜壓이 있는 경우에 式(3.58)은

$$\Delta W = f \Delta l + p \Delta V \quad \dots\dots\dots(3.58a)$$

그러나 이러한 流體靜壓項을 무시하면 一定溫度에서는

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_T \quad \dots\dots\dots(3.59)$$

式(3.56)과 式(3.59)를 결합하면

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad \dots\dots\dots(3.60)$$

이 式은 引張力 f를 두개項의 和, 即 길이의 單位增加當에 있어서 첫번째 項은 内部에너지 變化를 나타내는 項이고 두번째 項은 entropy 變化를 나타내는 項의 差로 나타낼 수 있다는 것을 뜻하는 것이다.

式(3.56)을 等溫條件에 관한 가정을 함이 없이 微分型으로 쓸 것 같으면,

$$\Delta A = \Delta U + T\Delta S + S\Delta T \dots\dots\dots (3.61)$$

式(3.54)와 式(3.58)을 결합하면

$$\Delta U = f\Delta l + T\Delta S \dots\dots\dots (3.62)$$

또 한번 式(3.61)과 式(3.62)를 결합하면

$$\Delta A = f\Delta l - S\Delta T \dots\dots\dots (3.63)$$

式(3.63)을 偏微分하면,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T = f \dots\dots\dots (3.64a)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_l = -S \dots\dots\dots (3.64b)$$

그런데 偏微分의 特性에서 보면,

$$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_l = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T \dots\dots\dots (3.65)$$

따라서

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \dots\dots\dots (3.66)$$

이 式을 사용하면 測定可能한 量 $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$ 으로부터 單位伸張當의 entropy變化 $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ 를 구할 수 있다.

式(3.60)과 式(3.66)을 결합하면

즉,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$$

$$f = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l T + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \dots\dots\dots (3.67)$$

따라서 引張力 f 를 溫度 T 에 대하여 plot하면 單位伸張當의 entropy變化를 나타내는 기울기와 單位伸張當의 에너지變化를 나타내는 截片을 가진 그래프를 얻게 된다(Fig.9). 天然고무에 대한 몇가지 결과를 Fig. 10에 나타냈는데 (Anthony *et al.*, 1942)²⁷⁾ 이 그래프를 보면 알 수 있는 것은 内部에너지分布는 일반적으로 작은데 그 이유는 고무의 熱擴散性 때문이다. 이들 데이터를 일정 길이 l 대신에 一定伸張比

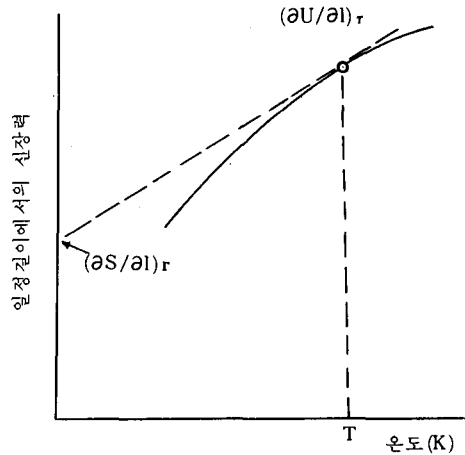


Fig. 9. 式(3.67)에 의한 인장력-온도곡선. 기울기 $(\partial f/\partial T)_l$ 는 단위 신장당의 entropy 변화 $(\partial S/\partial l)_T$ 이고 수직축에 대한 절편은 단위 신장당의 에너지변화 $(\partial U/\partial l)_T$ 이다.

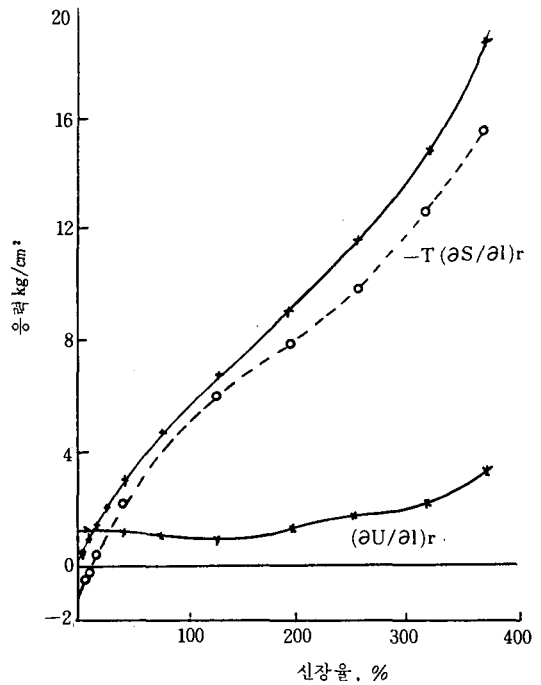


Fig. 10. 신장 함수로서 인장력의 내부에너지 성분과 entropy 성분. f =인장력, U =내부에너지, S =entropy [J. Phys. Chem., 46, 826(1942)]²⁷⁾

λ 의 項으로 나타내면 이 效果는 없어지게 되고 殘存에 너지變化는 實際로 극히 작아지는 것으로 볼 수 있다.

이러한 결과들을 이용해서 고무탄성에 관한 entropy 現象의 妥當性을 證明한 바 있다. 1950 년대에 와서야 비로서 連鎖풀림 (chain uncoiling) 이란 結合廻轉에 너지障壁을 극복하는 것이고 이렇게 되자면 $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$ 가 0이 아닌 값이 되어야 함을 뜻한다는 것을 認識하기 始作했던 것이다. 또한 接合點 사이에 있는 한 連鎖의 末端-末端間 길이 제곱의 平均인 R^2_0 는 고무 덩어리가 일정한 체적을 가지고 있으면 온도에 따라 변하지는 않으나, 여러가지 廻轉性 "segment isomer"의 分布가 온도에 따라 변하기 때문에 連鎖 Segment가 接合點에 結合되어 있지 않다면 이러한 制約은 동일한 連鎖segment에 대한 相應하는 값인 R^2_0 에 적용되지 않는다는 것도 알게 되었다.

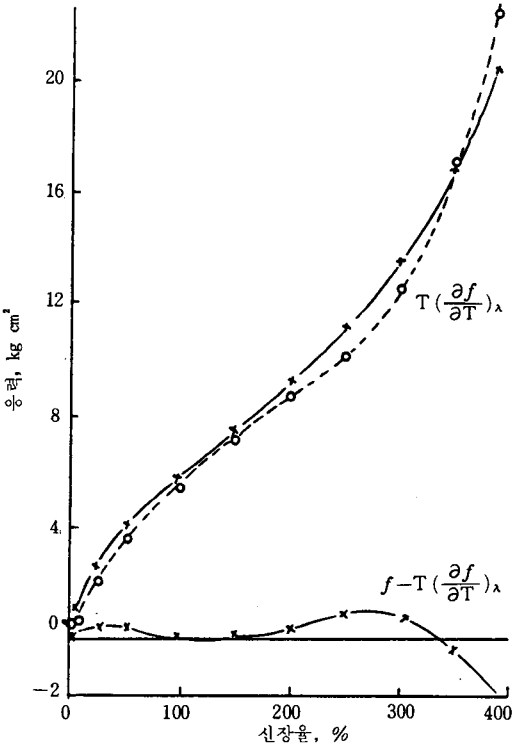


Fig. 11. 일정신장비에서의 인장력-온도관계의 기울기 $T(\frac{\partial f}{\partial T})_\lambda$ 와 질편 [J. Phys. Chem., 46, 826 (1942)]²⁷⁾

었다.

이러한 경우에 대한 분석 근거는 式 (3.47)에 있지만 가우스의 조건이 적용된다고 가정을 하면 (이러한 가정은 가끔 무시될 때가 있음) 式 (3.47)은 다음과 같이 간단히 된다.

$$f = ANkT (R^2_0/R^2) (\lambda - 1\lambda^2) \dots \dots \dots (3.68)$$

위의 식에 대하여 對數를 취하고 微分을 하면 일정한 길이와 체적에서 인장력의 온도 依存性은 다음 식으로 주어진다.

즉,

$$\left\{ \frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T} \right\}_{v,l} = -\frac{d \ln R^2_0}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{v,l} = \frac{f}{T} \left[1 - T \frac{d \ln R^2_0}{dT} \right] \dots \dots \dots (3.69)$$

式 (3.66)을 이용하여 式 (3.69)를 변형시키면

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{v,T} = -\frac{f}{T} \left(1 - T \frac{d \ln R^2_0}{dT} \right) \dots \dots \dots (3.70)$$

따라서

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{v,T} = f + T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{v,T} = f T \frac{d \ln R^2_0}{dT} \dots \dots \dots (3.71)$$

일정한 체적에서의 内部에너지의 인장력에 대한 기여도를 f_e 라 할 때 内部에너지로 인한 相對인 기여도 또는 部分的인 기여도는 다음식과 같이 된다.

$$f_e/f = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{v,l} = T \frac{d \ln R^2_0}{dT} \dots \dots \dots (3.72)$$

이렇게 중요한 결과로부터 극히 명백하게 알 수 있는 것은 引張力에 대한 에너지의 기여도는 自由連鎖 (free chain) vector길이 제곱 平均의 온도계수의 함수라는 점이다. 이 계수는 (-)일 수가 있기 때문에 f_e/f 도 (-)일 수가 있다. 예를 들면 polyethylene 試料의 온도가 올라가면 伸張된 trans conformation이 나타날 빈도는 줄어들고 vector길이의 제곱 平均은 감소한다.

여러가지 방법을 사용하여 각종 重合體에 대

해 f_e/f 를 측정하고 있는데 이들 측정결과로부터 일반적으로 알 수 있는 것은 f_e/f 가 0 이 아니라는 점이다. 몇가지 대표적인 수치가 Table 2에 나와 있다.

Table 2. 중합체의 f_e/f 값

중 합 체	(f_e/f)	저 자
Polyethylene	-0.42	Ciferri <i>et al.</i> , 1961 ²⁸⁾
Polyvinyl alcohol	-0.32	Bashaw & Smith, 1968 ²⁹⁾
Butyl rubber	-0.08	Price <i>et al.</i> , 1969a ³⁰⁾
cis-Polybutadiene	0.12	Price <i>et al.</i> , 1975 ³¹⁾
cis-Polyisoprene	0.12-0.18	Various (see Treloar, 1975) ²⁾
trans-Polyisoprene	0.17	Barrie & Standen, 1967 ³²⁾
Silicone rubber	0.25	Price <i>et al.</i> , 1969b ³³⁾

이러한 0이 아닌 f_e/f 값들은廻轉에 대한 내부에너지障壁과 관련이 있기 때문에 가우스의 entropy概念과 對比하여 보면 알 수 있는 것은 고무의 stress-strain舉動은 비록 strain이 작더라도 고무分子의 分子特性과는 완전히 관계가 없다는 점이다(strain이 클 경우式(3.43)으로 부터는 n과 관계가 있음을 알 수 있는데, 이 n은 또한 分子構造와 관련이 있음을 알 수 있다.)

8. 結 論

비교적 간단한 가우스 이론은 여러가지 stress-strain데이터에 잘 들어맞지만 strain이 클 경우에서의 중요한 인장 변형에는 들어맞지는 않다. 이 이론을 다시 정리한 것이 데이터에는 보다 잘 들어맞기는 하지만 이에 따라 복잡성만 더 가중되고 있다. 특히 C_2 를 특수한 分子特性에다 관련을 맺지 못하고 있는 것이 다소 아쉬운 감이 있다. Smith와 Treloar에 의한 그들의 논문에서는 가장 간략하게 이러한 상황을 요약해 놓고 있다.

원래의 統計學的인 理論이 括目할 만한 성공을 본데 비해 과거 40여년간 반복된 여러가지 시도에도 불구하고 이론과는 비교적 약간 동떨어진 점에 대하여 극히 중요한 이해를 확보하지 못한 것은 실망을 안겨주고 있는 것이다. 어느 의미에서는 아마도 두가지의 가능한 설명이 있

을 수 있겠으나 시험을 해 볼 만한 중요한 데이터가 극히 작다.

“理論이란 完全無缺할 수는 없겠지만 重合體物理學分野에서는 重要的 成功을 보고 있고 또한 앞으로 수년동안은 이 理論들은 活用될 것은 물론이다”(Smith, 1972).¹⁾

附 錄 3A

連鎖末端分布函數의 計算(式 3.13)

이 函數를 다음과 같은 세가지 接近方法으로 구할 수 있다.

1. 統計學的方法
2. 擴散方程式
3. 델타函數 subchain model

이들 세가지 방법에 대해 요약된바 있다(Bueche, 1962)³⁾. 여기에 나오는 附錄은 統計學的方法이다.

이 方法을 이용하자면 먼저 函數의 평균값에 관한 概念을 考慮한 다음 이 概念을 적용해서 自由配向性인 結合의 x성분중의 rms 성분을 찾아야 한다. 마지막으로는 統計學的方法을 이용하여 分布函數를 決定한다.

(가) 函數의 평균값

$y=f(x)$ 에서 이 函數를 $a < x < b$ 인 범위에서의 x의 連續函數라 한다.

a에서 부터 b까지의 간격을 n개의 부분으로 區分할 때

$$\Delta x = (b-a) / n$$

y_1, y_2, \dots, y_n 을 $x=a$ 와 각 구간의 지점에서 의 y의 값이라 하면 이들수 n의 평균은

$$\frac{y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n}{n}$$

分子와 分母에다 Δx 를 곱해주면

$$\frac{y_1 \Delta x + y_2 \Delta x + \dots + y_n \Delta x}{n \Delta x} = \frac{\sum_a^b y \Delta x}{\sum_a^b \Delta x} = \frac{\sum_a^b f(x) \Delta x}{\sum_a^b \Delta x}$$

n이 증가할수록 평균은 극한에 도달한다.

$$\frac{\int_a^b f(x) dx}{\int_a^b dA} \dots\dots\dots (A. 1)$$

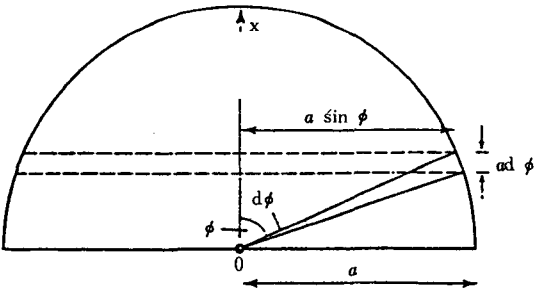
이것이 바로 $a < x < b$ 인 범위에서 x 에 대한 函數 $f(x)$ 의 평균값이다.

어떤 面積에 대해서는 이 式은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\int_A f(x, y) dA}{\int_A dA} \dots\dots\dots (A. 2)$$

(나) 自由廻轉性結合의 x 성분의 RMS값 x 軸에 대한 각이 ϕ 일 때의 길이 a 인 결합(link)을 생각해 보자. 따라서 x 軸上的 길이 성분은 $a \cos \phi$ 가 되고 이것의 제곱은 $a^2 \cos^2 \phi$ 가 된다.

이 결합은 自由廻轉이 가능하며 ϕ 는 어떠한



값도 취할 수 있다. 따라서 x 성분의 제곱의 평균값은 面積函數(式(A.2))로 주어진다.

이 경우에 있어서 極座標로 나타내면 $f(x, y) = a^2 \cos^2 \phi$ 가 된다.

결합의 다른 한쪽 末端은 原點(0)에 있다 나머지 한쪽 末端은 x 軸에 대해 ϕ 와 $(\phi + d\phi)$ 사이의 어떤 각도를 가지고서 球形의 表面을 이루는 segment의 面積은 다음식으로 주어진다.

$$dA = 2\pi \cdot a \sin \phi a d\phi$$

$$\therefore \overline{a_x^2} = \frac{\int_0^{\pi/2} a^2 \cos^2 \phi (2\pi a \sin \phi a d\phi)}{\int_0^{\pi/2} (2\pi a \sin \phi a d\phi)} \dots\dots\dots (A. 3)$$

rms값에 대해서는 4分圓의 평균이 기타 分圓의 것과 동일하기 때문에 $0 \sim \pi/2$ 의 범위에서

積分해야만 한다.

分子와 分母를 積分하는 것은 극히 간단하며 다음과 같은 결과가 된다.

$$\overline{a_x^2} = \frac{a^2}{3} \dots\dots\dots (A. 4)$$

$\overline{a_x^2}$, $\overline{a_y^2}$ 및 $\overline{a_z^2}$ 의 값들은 동일한 것으로 볼 수 있기 때문에 이 결과는 기대할 수가 없다.

(다) 分布函數

連鎖의 末端-末端間 거리의 x 성분이 $b(a/\sqrt{3})$ (여기서 n (結合數) $\geq b$)가 될 수 있는 確率 $P(x)$ 를 먼저 구한다.

n 개의 結合 각각에 대하여 (-) x 성분일 가능성은 (+)가 될 경우와 같다. 만일 x 성분의 거리가 $b(a/\sqrt{3})$ 이라면 (+) (머리) 성분은 (-) (꼬리) 성분보다 b 배나 많이 나타난다, 즉

$$\begin{aligned} \text{머리 성분의 수} &= (\text{꼬리성분의 수}) + b \\ &= (n - \text{머리성분의 수}) + b \\ &= \frac{n+b}{2} \end{aligned}$$

필요로 하는 確率分布는 1회 試圖에서 성공할 確率が p 일 때 n 회 試圖에서 r 회 성공할 確률을 주는 다음과 같은 2項分布函數의 特別한 경우이다.

$$n C_r P^r (1-p)^{n-r}$$

이 경우에 있어서 $p = \frac{1}{2}$ 이고 $r = \frac{(n+b)}{2}$ 이다. 즉,

$$\begin{aligned} n C_{(n+b)/2} \left(\frac{1}{2}\right)^{(n+b)/2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n-(n+b)/2} &= n C_{(n+b)/2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \\ &= \frac{n!}{\left(\frac{n+b}{2}\right)! \left(n - \frac{n+b}{2}\right)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{n!}{\left(\frac{n+b}{2}\right)! \left(\frac{n-b}{2}\right)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \end{aligned}$$

$n!$ 에 대한 근사값을 구하는 Stirling의 定理를 이용하여 이 式을 다음과 같이 간소화 할 수 있다.

$$n! \approx \sqrt{(2\pi n)} \exp(-n) n^n$$

여기서 $x = b(a/\sqrt{3})$ 이고 $b^2 = 3x^2/a^2$ 이므로 代數方式으로 정리하면

$$P(x) = (3/2 \pi na^2)^{1/2} \exp(-3x^2/2na^2)$$

連鎖末端거리의 각 성분들이 x와 y 및 z가 될 確率은 確率의 곱셈法則에 따라 위에 나온 형식의 세가지 函數들을 곱하면 된다. 즉

$$P_{(x,y,z)} = (3/2 \pi na^2)^{3/2} \exp[-(3/2na^2)(x^2+y^2+z^2)] \quad (A. 5)$$

附 錄 3B

x方向으로 引張力 F가 作用할 경우 한 連鎖 中の 結合의 x성분(a_x)의 平均값.

附錄 3A의 경우에서와 같이 결합의 한쪽 末端은 球의 中心에 있고 다른 한쪽 末端의 球의 어떤 위치에 있다고 가정한다. 따라서 平均값은 式(A. 2)로 주어진다. 이 경우에 있어서 f(x, y)는 다음식으로 주어진다.

$$f(x, y) = a \cos \theta$$

어떤 각도가 다른 각도보다 빈번히 나타나는 데 각도 θ가 나타날 빈도는 exp(Fa cos θ/kT)에 비례한다. 따라서 表面積segment dA를 그 segment에 存在하는 한 末端의 相對的인 頻度 J exp[Fa cos θ/kT] (여기서 J는 比例常數임)를 곱해줘야 한다. 즉

$$\langle a_x \rangle = \frac{\int_n f(x, y) dA J \exp[Fa \cos \theta/kT]}{\int_n dA J \exp[Fa \cos \theta/kT]} \dots (A. 6)$$

dA는 附錄 3A에서와 같이 동일한 값을 가진다. a_x의 (-) 값과 (+) 값 모두가 나타나기 때문에 0 과 π사이에서 積分해야 한다:

$$\langle a_x \rangle = \frac{\int_0^\pi (a \cos \theta) 2\pi a^2 \sin \theta d\theta \exp(Fa \cos \theta/kT)}{\int_0^\pi 2\pi a^2 \sin \theta d\theta \exp(Fa \cos \theta/kT)} \dots (A. 7)$$

위의 식으로부터 <a_x>는 다음과 같이 된다.

$$\langle a_x \rangle = a[\cot(aF/kT) - (kT/aF)] \dots (A. 8)$$

附 錄 3C

M_c의 定義

M_c에 대해서는 각각 상이한 定義를 사용하고 있는데, 상이한 定義를 사용하더라도 어떤 網目에 대해서는 동일한 수치를 얻고 있기도 하지만 기타 다른 網目に 대해서는 각각 다른 수치를 얻고 있다. 따라서 중요한 점으로서 특별한 경우에 있어서 누구나 어떤 定義를 사용하고 있고 어떤 定義를 내리고 있는가에 대해 分明히 해 두어야 한다는 것이다. 다음에 나오는 것들은 이러한 parameter를 定義함에 있어서 가장 보편적인 방법들이다.

(가) 架橋結合사이의 分子量:

이제까지 記述된 것은 바로 이러한 定義를 가진 것이다. 이러한 概念과 定義는 앞으로 계속 사용될 것이다. 이제까지 記述한 바의 목적에 따라 이 定義를 도입하여 각 segment에 대한 값을 나타내었으나 그 차이점이 구체적인 것이 되지 않기 때문에 平均적인 概念에서 나타내고자 이 定義를 사용했다. 보다 보편적으로는 平均값을 의미하며 이 平均값을 <M_c> 또는 M_c라는 부호를 사용하므로써 더욱 명확히 하는 것이다.

(나) 接合點當 分子量:

網目이 連鎖사이에 있는 길이가 짧은 架橋結合에 의하여 形成될 경우 [Fig. A. 1(a)] 이 定義에 의하여 架橋結合사이의 分子量에 대한 것과 동일한 수치 결과를 얻게 되는데, 이 경우에는 架橋結合의 길이를 分子量 計算에는 算定하지 않는다.

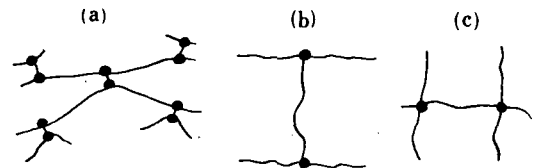


Fig. A. 1.

다른 한편으로는 T字형 상의 接合點(이것은 polyurethane 고무같은 것에서 생김)에서 結合된 길이가 긴 連鎖에 의해 網目이 形成될 때는 接合點(junction point)當 分子量은 架橋結合사이의 分子量의 1.5배이다(Fig. A. 1(b)). 4官能性 接合點의 경우에는 이들 두 값의 비가 2.0/1.0이다(Fig. A. 1(c)).

(4) 架橋結合當 分子量:

이것은 化學者들이 널리 사용하고 있으나 Fig. A. 1(a)에 나와 있는 바와 같은 경우에만 적용될 뿐이다. 이 경우에 있어서 接合點이 存在하는 만큼의 形成되는 架橋結合數의 절반이 되기 때문에 이 定義를 사용하여 얻은 M_c 의 값은 두번째 定義를 사용해서 얻은 M_c 값의 절반이 된다.

참 고 문 헌

- 1) Smith, K. J., Polymer Science Chap 5, (Ed A. D. Jenkins), North-Holland, Amsterdam(1972).
- 2) Treloar, L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity(3rd edn), Clarendon Press, Oxford(1975).
- 3) Bueche, F., Physical Properties of Polymers, Interscience, New York(1962).
- 4) Morgan, R. J. and Treloar, L. R. G., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 10, 51(1972).
- 5) Flory, P. J., *Chem. Rev.*, **35**, 51(1944),
- 6) Scanlan, J., *J. Polymer Sci.*, **43**, 501(1960).
- 7) Gordon, M., Kucharik, S. and Ward, T. C., Collection Czech *Chem. Commun*, **35**, 3252(1970).
- 8) Walsh, D. J., Allen, G. and Ballard G., *Polymer*, **15**, 366(1974).
- 9) Allen, G., Holmes, P. A. and Walsh, D. J., *Earad. Disc. Chem. Soc.*, **57**, 19(1974).
- 10) Mullins, L., *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 1(1959).
- 11) Meisner, B., *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 781 and 793(1967).
- 12) Graessley, W. W., *Advan. Polymer Sci.*, **16**, 1(1974).
- 13) Treloar, L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **40** 59(1944).
- 14) James, H. M. and Guth, E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 455(1943).
- 15) Flory, P. J. and Rehner, J., *J. Chem. Phys.*, **11**, 512(1943).
- 16) Treloar, L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 77(1946).
- 17) Treloar, L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 881(1954).
- 18) Mooney, M., *J. Appl. Phys.*, **11**, 582(1940).
- 19) Gumbrell, S. M., Mullins, L. and Rivlin, R. S., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1495(1953).
- 20) Rivlin, R. S. and Saunders, D. W., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A2 43**, 251(1951).
- 21) Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950)
- 22) Wall, F. T. and Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1435(1951).
- 23) James, H. M. and Guth, E., *J. Chem. Phys.*, **15**, 669(1947).
- 24) Treloar, L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 36 and 241(1943).
- 25) Hermans, J. J., *J. Polymer Sci.*, **59**, 191(1962).
- 26) Morton, M., Paper Presented to the International Rubber Conference, Brighton, England(May 1977). (Preprints Produced by Plastics and Rubber Institute, London)
- 27) Anthony, R. L., Caston, R. H. and Guth, E., *J. Phys. Chem.*, **46**, 826(1942).
- 28) Ciferri, A., Hoeve, C. A. J. and Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1015(1961)

(241page에 이어짐)

도 좋다.

● Winter 타이어

겨울에 스노우스파이크 타이어 대신 使用하는 Studless 타이어가 1982年 初에 登場하였다. 눈길이나 빙판길에서는 外氣 溫度가 올라가면 눈이 녹아서 水膜을 形成하여 表面 摩擦이 一定하지 않게 된다. 이 Studless 타이어는 트레드고무의 配合設計를 研究하여 Grip 性を 向上시켰다. 또한 이 타이어는 寒冷地에서 使用하기 때문에 低溫에서도 彈性을 잃지 않는 耐寒性이 優秀한 合成고무를 使用하여야 된다. 社會의 多樣化 및 소프트화에 따라 要求도 多樣化됨에 따라 合成고무의 種類도 많이 되었으며 天然고무로는 要求性能을 滿足시킬 수 없는 것을 새로운 合成고무를 開發하여 滿足시키고 있으므로 앞으로도 新製品의 合成고무가 開發될 것으로 展望하고 있다.

9. 性能의 高度化

● 타이어性能의 高度化

全天候 타이어의 回轉抵抗을 적게하고 安全性을 좋게하는 合成고무, 高度의 耐久性을 갖는

타이어用 고무, 周波數 特性이 아주 優秀한 防振고무의 開發이 時急한 일이다. 또한 디자인 變更 및 패션화에 맞추기 위해서는 Carbon black 대신 使用할 수 있는 白色 Filler 또는 補強性도 있으면서 Colour化 할 수 있는 Filler의 開發이 必要하게 된다.

10. 合成고무의 機能擴大

樹脂의 加工機械에서 加工할 수 있고 加黃고무의 性質을 갖는 熱可塑性 고무 및 液狀고무, 粉末고무等 省에너지 타입의 合成고무 開發이 必要하다.

11. 機能性 고무

加壓導電고무, 人工心臟用고무, 土木用 防水고무, 藥理活性고무 等 尖端技術分野에 使用하는 고무도 重要하지만 이러한 尖端産業이 어디까지 發展할 것인지에 대해서는 알 수가 없다. 앞으로의 合成고무 工業은 먼저 社會의 要求에 副應하여 새로운 合成고무를 開發하여 提供하며 또한 技術 및 System도 파는 産業으로 變貌하여야 될 것이다.

(Posty Cooperation. '86年 4月, 5月)

〈235 page에서 계속 이어짐〉

29) Bashaw, J. and Smith, K. J., *J. Polymer Sci.*, **A2** 6, 1041 and 1051(1968).
 30) Price, C., Padget, J. C., Kirkham, M. C. and Allen, G., *Polymer*, **10**, 495(1969a)
 31) Price, C., Allen, G. and Yoshimura, N., *Polymer*, **16**, 261(1975).
 32) Barrie, J. A. and Standen J., *Polymer*, **8**, 97(1967)
 33) Price, C., Padget, J. C., Kirkham, M. C. and Allen, G., *Polymer*, **10**, 573(1969b).
 34) Bayer, R.F. and Miller, R.L., *Rubber Chem, Technol.*, **50**, 798(1977).