

天然고무 및 Isoprene 의

熱力學的인 性質에 關하여

李 賢 五*

1. 서 언

Bulk polymer 및 가능한 모든 monomer 의 열역학적 특성에 대하여 지난 몇해 동안 상당히 관심을 기울여 왔다.

이러한 지식은 condensed phase 구조의 이론적인 설명과 개발 및 선상 polymer chain 의 열용량에 대한 이론적인 방정식의 시험여부 즉 이러한 것들은 Tarasov, Stockmayer, 및 Hecht 에 의하여 개발된 것이며 열역학 3 법칙을 증명하는데 기본적으로 중요한 것이다.

이러한 특성들은 또한 bulk polymer 내의 상전이를 분석하는데 대단히 유용한 것이다. 열역학적 특성에 이 깊은 관심은 넓은 온도 범위에 걸쳐 정확한 열역학도표를 만드는 데 이용되어 왔다.

이 문제는 계열로 다섯번째로서 천연고무와 그것의 monomer Isoprene 에 대한 열역학 함수 즉 ENTROPY, ENTALPY 및 GIBBS FREE Energy 를 10° 씩 증가시켜 계산한 값을 표시하였다.

또한 $C_p - C_v$ 차이에 대한 값과 반복단위 (Repeating unit) 당 진동단위 (Vibration unit) 를 고전적으로 표시하였다.

2. 천연고무 및 Isoprene 의 비열

천연고무는 Cis-형 머리-꼬리배열의 Isoprene 으로 형성되었다.

기본 반복단위 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 는 양쪽에

$-\text{CH}_3$ 기의 가치를 가지며 주쇄내에 불포화 연쇄를 가진다.

불포화의 존재와 가지기(分枝基)는 열용량의 크기와 온도 의존성을 반영하고 있다는 것으로 기대되고 있다 주쇄에 따른 가지기는 주쇄열용량에 부가적으로 열용량이 줄 것이라는 것은 명백한 것이다.

14~320°K 에서 비열정형 천연고무의 비열은 Bekkedahl 및 Matheson 에 의해서 구하여 졌으며 반면 Bekkedahl 및 Wood 는 20~300°K 에서 Isoprene 의 C_p 값을 구했다.

0~14°K 에서 천연고무의 C_p 값 및 0~20°K 에서 Isoprene 의 C_p 값은 20~30°K 사이의 T^2 의 함수로서 C_p/T^2 를 plot 하여 절대온도 0°K 까지

천연고무 및 Isoprene 의 C_p 값은 그림 1 과 표 1, 2에 표시했다.

이러한 plot 의 검사는 어떠한 변칙을 나타내지 않았다.

C_p 의 급속한 증가를 가지는 Isoprene 은 126.4°K 에서 녹으며 반면 천연고무는 약 199°K 에서 유리전이를 나타냈다.

최근에 Wunderlich 에 의하여 행하여진 결정성 polyethylene 에 대한 진동spectrum 분석은 천연고무에 대하여도 상당한 관심을 가지고 있다.

이러한 분석이 없을 때에는 비열 data 값과 선상 polymer 의 Tarasov 또는 Stockmayer-Hecht 이론 C_v 값을 충분히 나타낼 수 없었다.

* 仁荷大學校 工科大學

표 1 : Isoprene 의 Specific Heat, Entropy, Enthalpy, Gibbs Free Energy

T_0 (°K)	C_p calg ⁻¹ deg ⁻¹	$S_T - S_0^{\circ}K$ calg ⁻¹ deg ⁻¹	$H_T - H_0^{\circ}K$ cal/g	$-(F_T - F^{\circ}K)$ cal/g
0	0	0	0	0
10	0.0012	0.0029	0.0125	0.0165
20	0.041	0.0177	0.2265	0.1275
30	0.083	0.0432	0.8555	0.4405
40	0.113	0.0714	1.837	1.019
50	0.137	0.0993	3.087	1.878
60	0.157	0.1261	4.557	3.009
70	0.176	0.1520	6.237	4.403
80	0.194	0.1767	8.087	6.053
90	0.212	0.2006	10.12	7.930
100	0.228	0.2237	12.31	10.06
110	0.243	0.2461	14.66	12.41
120	0.257	0.2679	17.16	14.99
130	0.432	0.4235 ^a	36.77 ^b	18.38
140	0.432	0.4555	41.09	22.78
150	0.432	0.4852	45.41	27.47
160	0.434	0.5131	49.73	32.47
170	0.435	0.5394	54.07	37.73
180	0.438	0.5644	58.44	43.25
190	0.443	0.5882	62.84	49.02
200	0.447	0.6110	67.28	55.02
210	0.453	0.6329	71.77	61.24

220	0.459	0.6541	76.23	67.67
230	0.468	0.6747	80.96	74.32
240	0.476	0.6948	85.68	81.17
250	0.485	0.7144	90.49	88.21
260	0.494	0.7336	95.39	95.45
270	0.506	0.7525	100.4	102.9
280	0.516	0.7711	105.5	110.5
290	0.524	0.7894	110.7	118.3
298.16	0.535	0.8041	115.3	124.5
300	0.538	0.8074	116.0	126.3

(단 a: Entropy of fusion=0.1344 cal g⁻¹ deg⁻¹
b: Heat of fusion=16.96cal/g

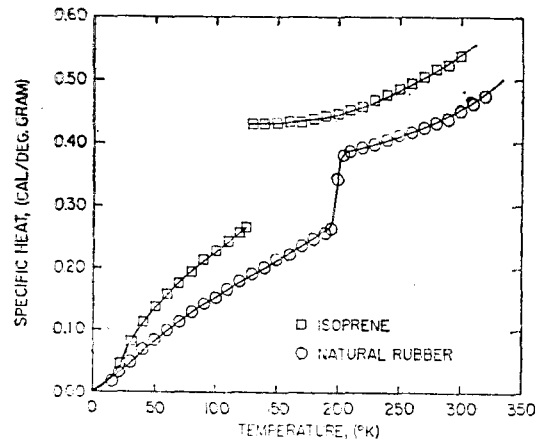


Fig. 1.—Specific heat of isoprene and natural rubber.

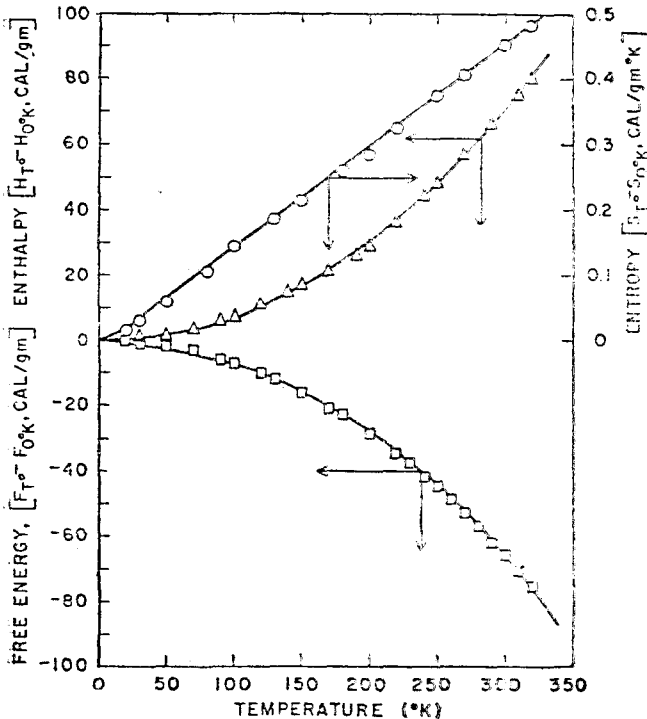


fig2. Thermodynamic functions of natural rubber ○ entropy; △ enthalpy; □ gibbs free energy

3. Entropy, Enthalpy, 및 Gibbs 의 Free Energy.

기존 C_p data 를 사용하여 천연고무의 Entropy, Enthalpy 및 Gibbs 의 Free Energy 로 10° 식 간격으로 수치적분하여 계산했다.

결과를 표 1, 2 및 그림 2에 나타냈다.

이러한 열역학함수들의 값은 열역학관계식으로 부터 산출된다.

$$S_T - S_0^\circ K = \int_0^T C_p dT/T \dots\dots\dots(1)$$

$$H_T - H_0^\circ K = \int_0^T C_p dT \dots\dots\dots(2)$$

$$F_T - F_0^\circ K = (H_T - H_0^\circ K) - T(S_T - S_0^\circ K) \quad (3)$$

그러하여 $(S_T - S_0^\circ K)$, $(H_T - H_0^\circ K)$ 와 $(F_T - F_0^\circ K)$ 는 Entropy, Enthalpy, Gibbs Free Energy 가 절대온도 영과의 관계이다.

표 2. 천연고무의 비열, Entropy, Enthalpy와 Gibbs Free Energy.

Temp °K	Specpic Heat C_p cal g ⁻¹ deg ⁻¹	$S_T - S_0^\circ K$ calg ⁻¹ deg ⁻¹	$H_T - H_0^\circ K$ cal/g	$(F_T - F_0^\circ K)$ cal/g
0	0	0	0	0
10	0.0072	0.0029	0.013	0.016
20	0.028	0.0156	0.197	0.116
30	0.049	0.0312	0.581	0.356
40	0.067	0.0465	1.162	0.698
50	0.084	0.0634	1.920	1.251
60	0.100	0.0803	2.845	1.972
70	0.115	0.0969	3.921	2.860
80	0.128	0.1131	5.140	3.912
90	0.143	0.1291	6.493	5.123
100	0.154	0.1448	7.980	6.496
110	0.167	0.1601	9.589	8.019
120	0.179	0.1751	11.32	9.697
130	0.196	0.1899	13.16	11.52
140	0.202	0.2044	15.12	13.49
150	0.213	0.2187	17.20	15.61
160	0.225	0.2329	19.39	17.87
170	0.236	0.2469	21.69	20.28
180	0.247	0.2606	24.10	22.82
190	0.258	0.2743	26.62	25.49
200	0.344	0.2877	29.25	28.29
210	0.386	0.3065	33.09	31.27
220	0.392	0.3246	36.98	34.42
230	0.399	0.3421	40.93	37.76
240	0.405	0.3593	44.96	41.27
250	0.412	0.3757	49.04	44.94

260	0.418	0.3923	53.20	48.80
270	0.425	0.4082	57.41	52.80
280	0.432	0.4238	61.69	56.97
290	0.440	0.4390	66.05	61.27
298.16	0.450	0.4513	69.68	64.87
300	0.452	0.4541	70.50	65.70
310	0.464	0.4692	75.08	70.37
320	0.476	0.4841	79.78	75.14

천연고무의 Entropy 값은 $320^\circ K$ 에 있어서 수치적분하여 $0.4841 \text{ calg}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 또는 $32.92 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 로 나타냈다.

Isoprene 의 Entropy 값은 $298.16^\circ K$ 에서 $0.8042 \text{ calg}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 또는 $54.69 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 이다.

이러한 값들은 앞에 도시적분한 값과 잘 일치한다. $298.16^\circ K$ 에서 중합의 Entropy 값은 $0.3528 \text{ cal}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 또는 $24.00 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 의 차이로 나타나며 Dainton 과 Ivin 에 의하여 구해진 값과 잘 합쳐되고 있다.

중합의 자유에너지 ΔF 는 방정식 (4)에 의하여 $298.16^\circ K$ 에서 계산했다.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(4)$$

但 ΔH : 천연고무의 중합열 17.9 kcal/mol

ΔS : 중합의 Entropy $24.00 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$

중합의 Free Energy 는 $298.16^\circ K$ 에서 -10.7 kcal/mole 이다.

Bekkedahl 과 Matheson 은 절대온도 $0^\circ K$ 에서 잔존 Entropy 값이 $0.28 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 라고 계산했다.

천연고무 대하여 온도의 함수로 열역학함수를 plot 하여 그림 2에 나타냈다.

온도에 따라 변화되는 이러한 함수는 다른 선상 polymer 에 따라 대단히 유사한 방법으로 관찰할 수 있다.

4. 천연고무에 대한 T의 함수로서

$$C_p/T$$

T의 함수로서 C_p/T 를 plot 하여 그림 3에 나타내었다.

상선 polymer 에 대하여 이 함수는 저온에서 극대점을 갖는다.

Dole 과 Wunderlich 에 따르면 이것은 이 온도 범위에서 동일한 진동범위를 가지고 1 또는 그 이상의 진동 방식을 행한다.

Dole 은 또한 이 함수가 유리전이의 민감한 indicator 이라고 관찰했다.

그러므로 또 다른 극대점이 T_g 에서 일어날 것이다. 천연고무에 대한 이 함수는 $50^\circ K$ 에서 하나의 극대

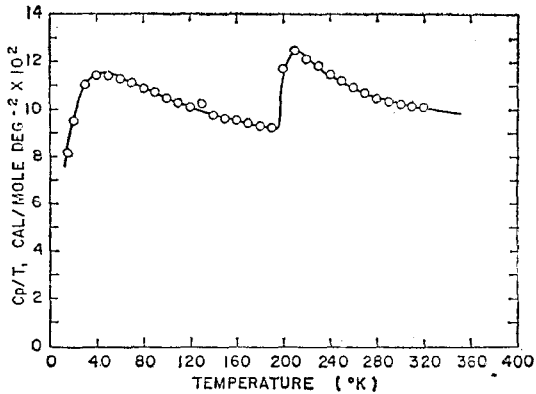


fig. 3 Specific heat function C_p/T as a function T for natural rubber.

점을 가지며 유리전이와 관계되는 약 210°K 에서 또 다른 극대점을 갖는다.

그러나 선상 polymer의 열용량이 1 차원이 Tarasov론에 의거한다고 하면 천연고무에 대한 T 의 함수로서 C_p/T 를 plot한 기울기는 영이 되어야만 한다는 것은 재미있는 사실이다.

이것은 열용량의 좀더 완전한 이론으로 3 차원 Debye Spectrum이 T^3 에 비례하여야 하며 chain 인력으로 약 50°K 에서 극대점을 갖는다는 것을 제시하여 준다.

5. 천연고무의 반복단위당의 진동단위

여러가지의 가정을 단순화하여 Dole은 여러선상 polymer에 대하여 진동단위당 열용량을 계산할 수 있었다. 이러한 유사한 가정을 사용하여 300°K 에서 천연고무 반복단위 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 에 대하여 고전적으로 진동 단위수를 계산할 수 있다. 3가지 가정을 사용하였다.

즉 첫째로 C-H 결합에서 Force Constant가 대단히 커서 methyl기 methylene기는 단일 단위로 진동할 것이다.

둘째로 chain내 모든기는 chain 방향에 대하여 상호 수직축으로 횡단하는 2개의 자유도를 가지고 조화적으로 진동한다.

셋째로 300°K 에서 세로 또는 stretching 진동은 무시된다고 가정한다.

이와같이 만일 각각의 진동단위가 2개의 자유도를 가지고 진동한다면 비열 값은 진동단위당 $2R$ 또는 $3.97\text{cal mole}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ 이 기대된다.

Tarasov는 300°K 에서 천연고무에 대한 C_p-C_v 값은 $0.0658\text{cal g}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ 로 계산했다. 그리하여 C_v 는 0.386

$\text{cal g}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ 또는 $26.25\text{cal mole}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ 을 얻었다.

이러한 값들을 기본으로 하여 300°K 에서 반복 단위당 진동단위 수는 6.61로 계산된다.

이 값은 앞서의 가정된 관점에서 기대한 값보다 다소 높은 값이며 stretching 진동으로 비열에 대한 다소 기여하고 있다는 것을 제시하고 있다.

6. 참 고

기존비열 data를 사용하여 천연고무의 Entropy, Enthalpy, Gibbs Free energy를 $0\sim 320^\circ\text{K}$ 범위에 걸쳐 계산했다.

천연고무에 대하여 T 의 함수로서 열역학함수 C_p/T 를 계산하여 50°K 에서 극대점을 갖는다는 것을 나타냈으며 유리전이와 관련되는 210°K 에서 또 다른 극대점을 갖는 것을 나타내었다.

고전적으로 천연고무의 반복단위당 진동 단위 300°K 에서 6.61이다.

또한 이러한 함수들을 $0\sim 300^\circ\text{K}$ 범위에 걸쳐 Isoprene에 대하여 계산했다.

298.16°K 에서 중합 Entropy는 $24.00\text{ cal mole}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ 이며 중합자유 energy는 -10.7kcal/mole 로 계산되었다.

7. 참 고 문 헌

1. F.S. Dainton, D.M. Evans, F.E. Hoarr and T.P. Melina, *Polymer* 3, 263(1962).
2. W.H Stockmyer and C.E. Hecht. *J. Chem. Phys.* 21, 1954 (1953)
3. E.P. Westrum Jr. and P.P. McCullough, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Interscience, New York(1963)
4. R.W. Warfield and M.C. Petree, *J. Polymer Science.* 55, 497(1961)
5. R.W. Warfield and M.C. Petree, *Macromol. Chem.*, 51, 113(1962)
6. R.W. Warfield and M.C. Petree, *J. Polymer Sci. A₁* 1701 (1963)
7. R.W. Warfield and Brown, *Kolloid Z.* 185, 43(1962)
8. C.W. Bunn, in "Advances in Colloid Science," Vol. II, Interscience, New York 1946 p95
9. N. Bekkdahl and H. Mathenson, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, 15, 503(1935)
10. N. Bekkdahl and L.A. Wood, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, 19, 551(1937)

11. B. Wunderlich, J. Chem. Phys. 37, 1203, 1207, 2429(1963)
12. F.S. Daiton and K.J. Ivin Quart. Rev., London 12, 76(1958)
13. P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry" "Cor-

- tnell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, p.252
14. M. Dole and B. Wunderlich, Macromol. Chem., 34 29(1959)
15. M. Dole, Kolloid Z. 165 40(1959)

<TOPICS>

海洋 汚染防止用 Elastomer 의 新概念

海洋汚染이란 海水中에 沈漬된 物體의 表面에 海洋生物이 成長하는 것으로 定義되고 있는데 그 成長은 特別히 溫水나 暖水地域에서 急速히 일어나는데 이들이 船舶에 附着되면 運航하는 速度가 저하되고 따라서 燃料消費가 증대된다. 이들 防染에는 주로 산화제일구리계 통의 도료가 사용되고 있으나 최근에는 유기 錫화합물로서 예를들면 3부틸석, 아크리레이트를 엘라스토머에 혼합시키고 피옥사이드로 가황시킨 것을 사용하는 데 長時間 海水中에 방치하여도 기계적 성질이 유지되고 더우기 海洋表面에 번식하는 생물에 대해서도 강력한 防染성을 가지는 것으로 알려졌다. 여기에 사용되는 엘라스토머로서는 Hypalon, EPDM, NR, SBR, PB, Nitril-PVC, NBR, CR 등이 특히 흥미있다고 한다. 카아본 블랙으로 보강된 가황물이 好適하나 非카아본 블랙 충전제인 탄산칼슘, 클레이도 충분한 성질을 부여한다고 했다. 또 溫暖, 熱帶性인 오스트리아 해안水域에서의 性能試驗結果도 소개되어 있다.

Rubber Industry., 9, 34(1975)

發熱과 고무 充填劑의 coupling

發熱은 重合體의 種類, 充填劑, 其他 그 組成 및 加黃狀態에 依存되며 一定加黃系에서는 綱目에 의한 拘束이 發熱을 低下시킨다. 綱目에 의한 拘束에는 架橋, 微粒자와 高分子鎖 間의 coupling 結合 등이 있다.

充填劑를 含有한 天然고무와 有機官能性 Silane 을 Peroxide 로 架橋시키면 網狀架橋와 充填劑 Coupling 結合을 獨立시켜 變化시킬 수 있고, 拘束의 種類는 平衡 膨潤으로 定量的으로 測定될 수 있다. 發熱速度와 生成되는 最高溫度는 Goodrich flexometer 로 求할 수 있

다. 綱目結合이나 coupling 結合을 증대시키면 elastomer 의 종류에 따라 發熱速度와 發熱은 最小值로 低下된다. SBR 中の Silica 와 carbon black 을 比較하면 Coupling 結合의 導入은 發熱을 감소시키는데 有效한 方法이라는 것을 알았다.

其他 고무의 [性質, 例로 Modulus, 摩耗抵抗 등은 coupling 結合과 網狀架橋에의 應答이 다르므로 最適化가 더욱 容易하게 된다.

Rubber Chem. Technol., 47, 697(1974)

各種 架橋 및 變性劑에 의한 SBR 加黃物의 應力緩和

ϵ -caprolactum 및 alkyl phenol formaldehyde oligomer 를 함유한 SBR(Bulex)을 空氣 中에서의 應力緩和를 검토한바 그 결과를 보면,

1. ϵ -Caprolactum 은 促進劑 및 變性劑로서 效果가 있어 그 加黃物은 120°C 까지의 온도에 있어도 應力緩和 擧動이 改善된다. 卽 加黃物은 보다 높은 온도에서 劣化될 수 있다.

2. ϵ -caprolactum 을 Vulkacite CZ 또는 Kiaptax 와 組合시키면 加黃物의 低溫緩和特性이 改善되고 高溫老化 抵抗성은 低下된다.

3. alkyl 化 phenol formaldehyde· oligomer 系의 架橋, 變性劑와 ϵ -caprolactum 을 함유한 加黃物은 다른 모든 供試組成物보다 高溫 熱安定性이 우수하고 Kiaptax 化合物보다 低溫緩和特性이 良効하다.

4. 各種 促進劑 및 變性用 添加劑는 SBR 加黃物의 綱目構造의 超分子配列에 크게 영향을 끼친다는 것을 인정하였다.

Rubber Chem. Technol., 47, 1241(1974)