

## 고 무 탄 성 의 열 역 학

강 의 記\*

이 내용은 Paul J. Flory의 Principles of Polymer Chemistry<sup>1)</sup>에서 주로 딴 것이다. 수식의 운행은 되도록 피했으며 그대신 흥미있는 독자를 위하여 부록으로 뒤에 실었다.

다른 분야도 그렇겠지만 우리나라 고무공업의 장래는 품질개량 내지는 경쟁에 도전하는 연구와 그 뒷받침에 크게 달려 있다고 보아야 할 것이다. 여기에 순응하여 각 생산 기업체는 다투어 여러 유능한 연구진을 구성 발전시켜 왔으며 고무공업계 역시 같은 보조를 취해왔다.

필자는 현 고무공업계의 연구진에 있는 여러 중사자들이 품질개량이라는 국내 또는 국제적 치열한 경쟁적 연구의 한 수단 또는 참고로서 이 글을 보아 주시기를 바라는 뜻에서 미흡하나마 감히 붓을 들은 것이다.

고무라는 물질은 다른 물질과 뚜렷이 구별되는 물리적 특성이 있는데 그 첫째는 상당한 범위까지 파열없이 변형이 가능하다는 것이다. 예를 들면 본래의 길이의 5~10배까지 파열됨 없이 늘어나는 고무류는 얼마든지 있다. 근래에 이와 같은 특성을 가미한 연질 플라스틱류가 많이 개발되었지만 고무의 특성을 따르려면 아직 어렵도 없다. 둘째 특성은 완전한 또는 거의 완전한 원형으로의 복귀능력이다. 과도로 신장되거나 또는 변형될 때 경우에 따라서는 다소의 영구 변형을 남기는 수도 있지만 보통 원형에 대한 이 비율은 대단히 작다.

고무류의 이같은 특성을 비교해서 말한다면 자유자재한 변형은 액체의 성질을 닮았고 전형으로의 강한 복귀력은 고체의 성질과 유사하다. 또한 변형에 견디며 강한 복귀력을 동시에 갖는 점은 밀폐된 그릇 안에 일정한 온도와 압력하에서 갇혀 있는 기체와 같다.

이같이 고무란 것은 기체와 액체와 고체의 특성을 모두 동시에 지닌 것이며 뒤에 언급하겠지만 이상기체의 특성과 이상고무의 특성 중에는 공통되는 것이 있으며 여러 고무류는 이같은 이상성을 갖고 있다.

물론 고무가 아니더라도 이상과 같은 특성을 다소 갖고 있는 물질이 있는 것은 아니다. 예컨대 과냉황이라던가 polyester 류, polyamide 류 내지 섬유소 유도체 등도 그 제조과정, 가령 온도처리와 같은 제조과정 또는 가소재의 첨가 등에 따라 상당한 탄성을 줄 수는 있지만 문제는 그 특성들의 유용성 내지 우수성에 있다. 이 점에서 고무류에 관한 이상의 두 특성은 타물질류가 따를 수 없는 특이한 것이다.

변형과 원형으로의 복귀능력을 탄성이란 말로 나타낸다. 그러나 이 탄성이란 말은 관용어로서 물리적으로 명확한 뜻을 필요로 하지 않을 때 많이 사용한다. 관용적으로는 탄성과 탄력이란 말이 같은 뜻으로 쓰인다. 탄력이란 말은 어쩌면 사람의 육체에 대하여 더 많이 쓰이고 있는지도 모른다.

탄성이 좋다 또는 탄력이 좋다 등은 무엇을 뜻하고 있는 것일까. 우선 외력에 대한 응답이 빨라야 한다. 이 응답은 변형으로 나타나며 변형은 외력에 대하여 팽팽하게 맞선다. 외력이 아무리 작아도 변형이 여기에 즉시 응답하여 팽팽하게 맞설때 그 사람의 탄력이 좋다고 한다. 독자중에는 흠을 배워 본 사람이 있을줄 안다. 춤이란 것은 근육과 골격의 운동으로 구성되는 탄성운동을 한 쌍이 서로 주고 받는 힘과 응답의 묘미로서 감각 하는 것이라 할 것이다. 또한 이 변형은 사소한 외력의 제거에도 즉시 응답하여 저항을 감소시키지 않으면 안된다. 즉 우수한 탄성 내지 탄력은 외력과 응답의 사이에 시간 간격이 없어야 하는 것이다. 그런데 이 시간 응답에 관해서는 다음에 미루고 여기서는 탄성을, modulus of elasticity에 관하여 그 역

\* 경희대학교 문리과대학 화학과

학적 의미와 연구 방법을 차례로 논하기로 한다. 한가지 부연하고 싶은 것은 탄성의 일면을 사람의 근육에 비유해서 말한 것이 결코 농담이 아니라는 것. 고무라는 것은 사람이 사용하는 일용품인 동시에 도구이기 때문에 사람의 탄성에 대한 감각을 살린다는 것은 품질개발 내지 개발경쟁에 이길 수 있는 손쉬운 수단이 되는 것이다.

탄성율은(stress)/(strain)이며 다시 strain은 (늘어난 전길이—원길이)/(원길이)로 {(힘)/면적}/{(길이)/(길이)}와 같은 압력의 단위를 갖는다.

가령 어떤 강재 재료가 직경이 0.1 inch, 원길이가 10 ft, modulus of elasticity가  $2.95 \times 10^7$  psi 일때 1,000 lb의 하중으로 늘어난 길이는 다음과 같이 계산된다.

$$\text{modulus of elasticity} = \frac{\text{stress(외력)}}{\text{strain(변형율)}}$$

에 따라

$$2.95 \times 10^7 = \frac{1000 / (\frac{\pi}{4} (0.1)^2)}{\text{strain}}$$

$$\text{strain} = 0.0043 \text{ in/in}$$

신장된 길이는

$$0.0043 \times 120 \text{ in} = 0.52 \text{ in}$$

와 같이 된다. 탄성 내지 변형이란 말을 이상과 같이 탄성율이라던가 변형율으로 표시하면 앞서의 예와 같이 명확한 물리적 뜻을 나타낸다.

이상의 고무류의 탄성 특성은 가교(cross-link)라는 화학적 구조에 기인하는데 예를 하나 들어보자. 누구나 다 어렸을때 경험한 일이겠지만 다음 Fig. 1에서

a)

b)

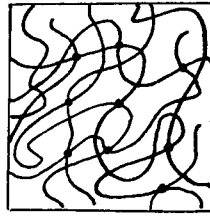
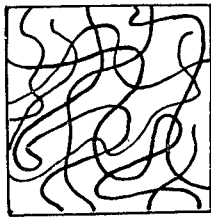
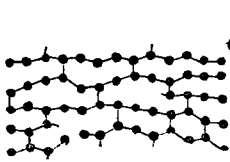
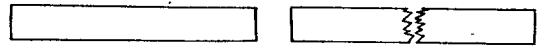


Fig. 1' Cross-link의 모형 a) 변형에 대한 강한 저항을 보임. b) Cross-link가 없는 선형 고분자 : 伸長은 용이해 보이나 저항은 없어 보임. c) Cross-linked polymer : 伸張도 자유롭고 復歸力도 있어 보임.

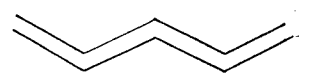
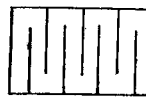
그림에서 파선으로 둘러싸인 종이의 實部分은 Chain 을 나타내며 지면에서 좌우로 향한 것은 Polymer Chain. 수직인 것은 cross link에 해당한다. 만약 독자가 장난삼아 종이로 평면 넓게 c)와 같은 절개부를 만들어 좌우로 당겨보면 2)와 같은 경우보다 탄성율이 크고 복귀가 빠르며, 또한 완전하다는 것을 실감할 것이다. 하물며 이 cross-link가 입체적으로 분자의 차원 즉 bond length의 크기로서 다종다양하게 얽혀있

a)는 종이를 장방형으로 길게 오린 것. b)는 a)에 열기 설기 절개부를 만든 것. c)는 이 절개부를 평면으로 넓게 설치한 것이다. 경험한 바와 같이 a)는 신장의 외력에 대하여 거의 응답을 하지 않으며 외력이 강해지면 곧 파열한다. 이에 반하여 b)는 상당한 범위까지 외력에 응답하면서 장력이 작용할 때 신장한다. 그런데 외력을 제거하여도 종이 편은 완전히 원 상태로 복귀하지 못하고 늘어진 상태에 있다. 시간의 경우에 따라 좀더 복귀할 수는 있겠지만, 그런데 c)의 경우는 선상으로의 복귀가 상당히 빠르다.

a)



b)



c)

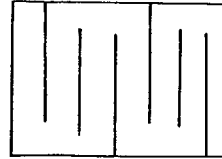


Fig. 1. Cross-link의 모형 a), b) Cross-link 없음. c) Cross-link가 평면에 걸쳐 퍼져 있음.

다. 그중 a)는 강한 복귀력 내지 변형저항을 나타낸다. 변형저항이 크다는 것은 탄성율이 크다는 것과 같다. b)는 cross-link가 없는 polymer chain으로 변형은 용이하겠으나 저항이 없다. c)는 polymer chain과 cross-link를 동시에 갖는 것으로 고무류의 구조와 유사하다.

그런데 고무류에는 cross-link만으로 납득될 수 없는 또 하나의 특성이 있다. 이 점을 논하기 위하여 강체와 고무에 대한 stress~strain 곡선을 Fig. 2에서 비교해 보자.

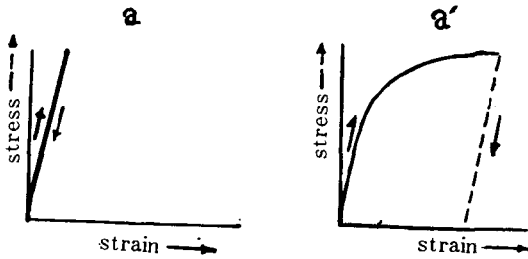


Fig. 2에서 a), a)'는 강체의 것으로 경사가 급한 것이 특징이며 어느 점에서 탄성이 없어지고 변형은 복귀 못한채 남는다(이 점을 강복점—yielding point라 한다) 직선의 범위 안에서 변형율은 외력에 비례하며 과정은 가역 즉 외력이 제거될 때 변형도 사라진다.

그런데 고무류의 탄성을—변형을 곡선은 경사가 다른 두 부분으로 된다. 경사가 작은 첫 부분은 고무의 성질을 그대로 나타낸 것, 즉 작은 힘으로 많은 변형을 일으킨다는 점 및 과정이 가역임을 나타낸다. 그런데 한개의 고무재료인데도 어느 한계점(Fig. 2. b) A)에

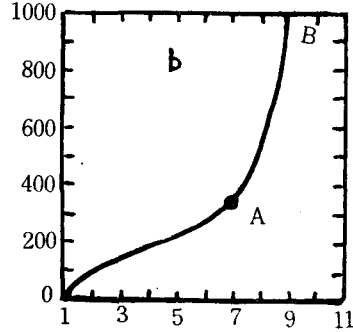


Fig. 2. a. 탄성체(강체)의 stress-strain 관계 a'. 가스물에 대한 것. b. 고무류에 관한 것.

서 부터는 경사가 급해져서 마치 강체와 같은 성질을 나타낸다(Fig. 2. a), a'). 주목할 만한 점은 이 범위 A~B에서도 외력은 변형에 비례하며 탄성체의 특성을 그대로 유지한다는 것이다. 즉 고무류에서는 그 탄성 특성은 완만한 부분과 강체의 외력—변형과 같은 급한 두 부분으로 된다.

여하간 cross link 라는 조직 구조로서 고무의 탄성 곡선 중 완만한 부분(O~A)은 그럴듯 하게 수공이 가는데 급경사인 A~B 부분을 무엇으로 해명할 것인가.

고무탄성에 관한 열역학적 연구는 이 점에 관한 해답을 제공한다. 해답에 의하면 A~B 사이에서는 고무의 부분적 결정화가 진행된다. 만약 독자가 이 글을 끝까지 읽어준다면 이 결론에 도달하기까지의 과정을 어렵지 않게 이해할 것이다.

## 1. 고무의 열역학적 특성

### 1) 고무의 탄성은 온도의 상승에 따라 증가한다.

매장쟁이가 철을 가공하려면 불계 달구어 망치로 때린다. 작은 힘으로 큰 변형을 기대할 수 있기 때문에. 물론 이 온도 범위에서 탄성이 유지 되는 것은 아니지만 매계 강체인 경우 온도 상승에 따라 탄성율이 감소한다. 이 점은 고무의 탄성이 일면 강체와 유사하되 다른 일면에서는 그렇지 않다는 것을 보여준다.

기체와 비교할 때 어떨 것인가. 온도가 높아지면  $PV=RT$ 로 부터  $PV$  積이 커진다. 같은 부피 변화

$V$ 를 일으키기 위한 힘  $P_1$ 과  $P_2$ 를 비교할 때(첨자 1을 고온부, 2를 저온부로 함)  $P_1/P_2=T/T_2 > 0$

고온부에서의 힘  $P_1$ 이 저온부에서의 것보다 크다. 즉 온도상승에 의한 고무의 탄성 증가는 기체의 성질과 통하는 점이 있다.

그렇다면 앞서의 불계 달구 철의 경우도 같은 것이 아니냐. 열팽창으로 철의 부피가 팽창되어 있는 점은 기체의 경우와 같으니까. 그런데 이 점을 명확히 해둘 필요가 있다. 고체나 액체에서는 힘에 의한 압축을 생각할 수 없다. 보통 고체나 액체의 압축율은 零으로 인정되고 있다. 물론 지구나 태양의 중심부와 같은 인간의 실험조건을 훨씬 넘는 초거대한 힘이 라면 모르겠지만 강체는 힘에 의하여 단지 그 모양을 바꾼다. 전성 연성 등은 모두 부피가 변하지 않는 전례하의 형태 변화에 관한 것이다.

그런데 고무탄성의 온도변화에 대하여 상당히 옛적의 실험보고가 있어 소개해 둔다. 1805년 Gough의 관찰 보고서에 다음 같은 글이 있다<sup>2)</sup>.

If one end of a Caoutchouc be fastened to a rod of metal or wood, and a weight be fixed at the extremity……, the thong will be found to become shorter with heat and longer with cold.

Gough는 또 다른 실험에서 같은 길이와 무게의 같은 재료로 된 고무줄에 같은 率의 신장(伸張)을 시킨 다음, 더운물과 찬물에 담구어 원형으로의 복귀를 각각 관찰하여 다음 같은 사실을 보았다.

즉 더운물에서는 즉시 원형으로 회복되었는데 찬물에서는 다소의 변형이 그대로 남았다. 변형된 찬물의 고무줄은 더운물에 옮겼더니 다시 원형으로 회복되었다. Gough는 이 사실을 여러 각도로 해명하고 있지만 그리 긴요한 것이 못됨으로 여기서는 생략한다.

## 2) 고무의 체적은 신장 내지 수축에 의하여 거의 변화하지 않는다.

놀랍게도 Gough는 그 옛날 신장에 의하여 고무의 물속에서의 밀도가 증가한다고 주장했다. 그런데 많은 근래의 실험보고에는 신장에 의하여 부피가 증가하는 것으로 되어 있다. 측정의 수단이 훨씬 발전한 오늘날의 실험 결과가 보다더 믿을만 하겠지만 측정의 수단에 따라 졌다 작았다 하는 것은 요는 변화량이 너무 작아計器에 걸리기 어렵다는 것이다.

진공에서의 측정결과에 따르면 一定온도와 압력하에서 신장에 따른 부피 변화는 零이다.  $P\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P}=0$  그런데 실험조건이 변하여 1 atm 정도의 압력 변화가 있을때 그것으로 해서 이 결과에 변동이 있으리라고는 생각되지 않는다. 즉 고무류에 있어서는 신장 내지 변형에 따른 부피변화가 없거나 실질적으로 없는 것과 마찬가지다. 고무 특성중 이 부분은 액체나 고체와 유사하다. 이같이 고무에서는 액체·기체·고체의 특성이 그때 그때 나타난다.

## 2. 탄성의 상태 방정식(1)

고무탄성의 상태 방정식은 第一, 第二 법칙으로 곧 다음과 같이 유도된다.

$$f = \left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$$

또는 고무의 특성인  $P\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P}=0$ 을 사용하면

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,P} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$$

여기  $f$ 는 평형장력,  $E$ : 내부에너지,  $H$ : 엔탈피이고  $P$ : 압력(실험조건)  $L$ : 실험물의 길이이다.  $f$ 는 stress-strain을 논할 때 외력, stress, 회복력, 수축력(retractive force)과 같은 것이지만 외력에 대한 고무류의 변형응답이 시간적으로 뒤떨어지기 때문에 엄격한 의미에서 평형장력이라고도 한다.

따라서 상태방정식중  $f$ 는 任意的 실험온도에서 계속적으로 일정한 변형을 유지하는데 필요한 힘으로 직접 측정이 가능하다. 그런데 방정식의 우변 두項은 모두 직접 측정이 불가능하다. 다만 가능한 것은 온도  $T$ (실험조건)와 힘  $f$ 이다. 그러면 이 두 지식을 갖고 어떻게 방정식 우변의 두項을 알아 내는가. 다음 순서로 진행한다.

## 3. 탄성 방정식의 추적

일정한 고무 재료를 선택한 다음 여러개의 측정온도를 설정한다. 측정된 각 실험온도에서 평형 장력을 측정하여  $f \sim T$  그래프에 그리면 Fig. 3.과 같이 된다.

Fig. 3. 이 곡선의 기울기는 방정식 右邊의 제이項  $(\partial f/\partial T)_{P,L}$ 와 같을 것이며 이 값을 수축력의 온도계수(temperature coefficient of retractive force)라 한다. 가령 任意的 실험온도  $T'$ 에 대응하는 고무재료의 이 온도係數는 그래프에서 점 A의 切線의 기울기일 것이며 이 切線의 연장선이 縱軸과 만나는 점 C의

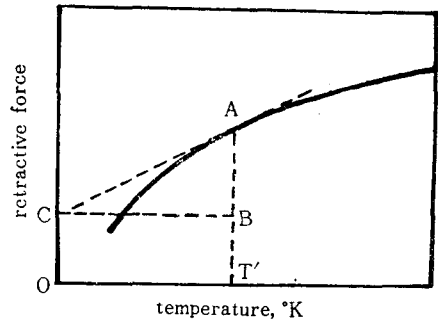


Fig. 3. 평형장력 대 온도곡선:  $T'B = (\partial E/\partial L)_{T,P}$   
 $AB = T(\partial f/\partial T)_{P,L}$ 를 얻을 수 있음.

座標  $OC$ 는 방정식의 제 이項  $(\partial E)/(\partial L)_{T,P}$ 를 줄 것이다. 또한  $f = AT'$ 에서 이 값을 뺀  $AB$ 는 제 이項  $T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$ 을 줄 것이며

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L} = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P}$$

으로 부터 定溫 定壓下의 신장에 따른 엔트로피 감소의 자료를 제공한다. 그림에서 보면 복귀력은 온도상승에 따라 증가하고 있으니 고무류가 신장할 때 定溫 定壓의 보통의 실험조건이라면 엔트로피는 감소한다. 반면 그래프로 보면 같은 조건하의 신장에 의하여 내부에너지는 증가하고 있는데 이 두가지 사실은 어떤 물리적 의미를 갖는 것인지.

엔트로피 감소의 원인은 분자의 재배열에 의한다고 볼 수 있다. 신장이라는 과정을 통하여 엉망으로 무질서하게 엉켜있는 고무의 polymer chain과 chain을 橫斷하는 cross link는 신장의 방향으로 나란히 선다. 일정한 규칙에 따라 분자가 재배열 됨으로서 엔트로피가 감소하는 예는 얼마든지 있다. 예컨대 액체가 고체 결정으로 될때 분자들은 격자점에 고정되고 엔트로피는 감소한다. 철편을 자석에 가까이 놓을때 철편 안의 작은 자석분자들은 자력선의 방향에 따라 一定한 규칙하에 재배열되고 엔트로피가 감소한다. 따라서 철편을 等溫 磁化시킨 다음 단열적으로 자장을 제거하면 온도가 떨어지고 근래에는 이 원리가 극저온을 얻는데

사용되고 있다.

그런데 Fig. 3.이 뜻하는 바  $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,P} > 0$  즉 내부에너지가 신장에 따라 증가함은 무엇을 뜻하는가. 定溫 定壓下 내부에너지가 달라진다는 것은 새로운 bond가 형성된다던가 또는 파괴되어 다른 분자종이 형성되는 것과 같은 화학변화가 아니면 분자간 거리가 달라져서 vander waals 힘의場에서의 위치에너지에 변동이 생긴다는 것이며 그에 따라서는 양자가 모두 원인일 수도 있다. 이상과 같이 정압하에서의 내부에너지 증가는 고무의 구조에 관하여 명확한 자료를 줄 수 없기 때문에 이 연구 방법은 쓸모가 없다.

그런데 정밀한 실험방법에 의하면 고무류는 많은 경우 定壓伸長에 따라 작으나마 부피가 증가한다고 알려져 있다. 이렇게 되면 부피증가가 분자간 거리의 증가를 뜻하거나 방정식의 제 1項은 완전히 意味를 상실한다.

따라서 적어도 분자간 거리를 고정시키는 조건하에서 bond의 파괴 내지 재형성과 같은 화학적 결합변화에 기여하는 내부에너지 변화를 알려면 定容(constant volume)이라는 실험조건을 채택해야 한다. 定容이라 하면 분자간 거리에는 변화가 없다고 볼 수 있으니까.

그런데 定容이라는 실험조건은 매우 어려워져서 채용할 수가 없다. 定容을 유지하려면 불활성기체등을 불어넣어 압력을 조정해야 하며 그렇게 해도 부피가 과연 一定한지 아닌지 매우 알기 어려우니까.

이런 문제등을 해결한 보다 나은 상태방정식을 다음에 소개한다.

#### 4. 탄성의 상태방정식 (2)

고무류가 늘어날 때 polymer chain 내지 cross link와 같은 화학결합 변화의 有無를 엿볼 수 있도록 한 새로운 방정식은 다음과 같다.

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,v} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P, \alpha}$$

방정식의 첫 項은 신장에 따르는 내부에너지 증가인데 定溫定容이라고 못이 밝혀있다. 따라서 이 項은 화학적인 결합양상과 관련할 것이다. 둘째 項은 앞서의 상태방정식과 마찬가지로 복귀력의 온도係數  $(\partial f)/(\partial T)$ 를 갖는데 一定조건  $P, \alpha$  中  $P$ 는 定壓,  $\alpha$ 는 신장율을 고정시킨다는 뜻이다. ( $\alpha = (L)/(L_0)$ 로서  $L_0$ 는 처음의 길이,  $L$ 는 신장한 길이)

결국 위의 방정식은 定壓에서 여러 온도에 대응하는 평형장력  $f$ 를 측정하여 그려지는데 단지  $\alpha$  一定이란 조건이 하나더 가미된다.  $\alpha$  一定이란 조건은 일련의 측정온도에 대하여 고무끈의 길이가 처음부터 끝까지 一定한 상태를 유지해 주는 것이다.

그러면 앞서의 상태방정식(1)의 경우와 같이 그래프의 기울기로부터 장력의 온도係數를 구할 수 있으며

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P, \alpha}$$

란 근사식으로 부터 엔트로피에 관한 지식을 얻는다. 또한  $T=0$ 와 縱軸과의 교점으로 부터 定溫 定容의 내부에너지 변화를 알 수 있는데 평형장력이 시간과 관계함으로 다소의 기술이 필요하다.

즉, 같은 비율로 늘어놓은 같은 길이의 고무끈과 장력을 한 온도  $T_1$ 에서 측정하고 다음  $T_2$ 로 온도를 상승시켰때 장력은 처음부터 一定値를 보이는 것이 아니라 시간에 따라 변한다. 一定한 장력을 나타낼 때까지 기다려야 하는데 보통의 온도에서는 시간이 상당히 걸린다. 고온에서는 이 시간이 빠른 반면 결합파열과 같은 화학 변화가 일어날 우려가 있다. 따라서 安全한 限界 온도를 찾은 다음, 고온 측으로부터 저온부로부터 장력을 측정해 나간다. 측정온도가 바뀔때 마다 원형으로 복귀시켰다가 일정비율로 늘려 재측정을 하는 따위의 시간 낭비를 하지 말고 계속적으로 장력의 감소를 신속히 읽어 나간다. 저온부에서 일단 측정이 완료되면 이번에는 저온에서 고온측으로 향하면서 같은 측정을 해올라 간다. 두 개의 측정값이 잘 일치한다면 믿을만한 결과가 나올 것이다.

이상의 방법은 일찌기 Joule에 의하여도 시도되었던 것인데 그 후 근래에 와서는 Meyer와 Ferri<sup>(3)</sup> 등이 유향만으로 가황한 고무 재료에 대하여 이 방법을 채택하였고 Anthony, Caston, Guth<sup>(4)</sup> 등도 유향만을 사용한 고무재료에 대하여 평형장력의 온도 의존성이 검토되었다.

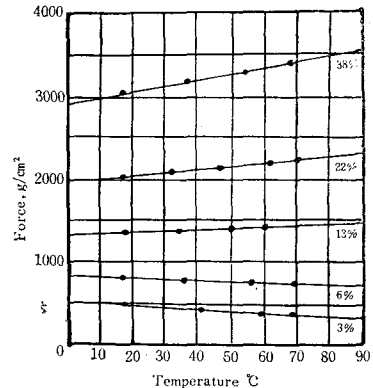


Fig. 4. Anthony, Caston, Guth의 실험결과.

고무 재료는 유향만으로 가황한 것. 조건은 定壓과 一定伸長率, 범위는 신장율이 3%에서 38%까지 이률(선팽창에 대한 보정을 하지 않음)

그림을 볼 때 대체적으로 장력은 온도上昇에 따라 직선적으로 증가하고 있는데 ( $f \sim T$  직선의 경사가 플러스) 이 경사가 마이너스로 변화하는 점이 있다. 이

$f \sim T$  직선의 기울기의 변환 현상은 낮은 신장율의 경우, 온도 상승에 의한 선팅창이 장력 증가를 상쇄하고도 남음이 있기 때문일 것이다.

Fig. 4의 직선을  $T=0^\circ K$  까지 연장하여  $f \sim$ 軸과의 교점을 읽으면 방정식의 첫 항인  $(\partial E/\partial V)_{T,V}$ 가 얻어진다. 이 교점은 Fig. 4.의 필선 왼쪽에 있다.

이 그래프를 힘~신장율 도표에 그리면 Fig. 5와 같이 되며 여기서 맨 밑 곡선 A는  $(\partial E/\partial V)_{T,V}$ 를 나타낸다. 맨 위 곡선은 장력  $f$ 이고  $f-A$ 를 B로 나타내었다. 그러면 B는 방정식의 제 2항을 나타낼 것이며,  $-(\partial S/\partial L)_{T,V}$ 에 관한 자료로 제공한다.

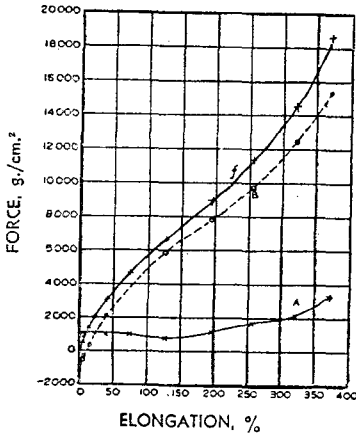


Fig. 5.  $f \sim$ 신장율 곡선(Fig. 4의 결과로 만들) 곡선 A는  $(\partial E/\partial L)_{T,V}$ , B는  $T(\partial f/\partial T)_{P,\alpha}$ 로서  $-T(\partial S/\partial L)_{T,V}$ 와 같음.  $f-\alpha$  자료는  $20^\circ C$ 의 것을 취함. (Anthony, Caston, and Guth)

Fig. 5.의 맨 밑 곡선 A를 보면 신장에 따른 에너지의 증가부분이  $\alpha=150\%$  정도까지 상당히 작은 것을 알 수 있다. 쪼이라고 단정하기는 어렵지만.

그래서 Anthony, Caston, Guth 등은 이것이 사실 쪼이 아닌가 하고 착안하게 되었다. 이들은 온도상승에 따르는 고무끈의 선팅창을 세밀히 고려하여 새로이  $f \sim T$  그래프를 그려본 결과 경사 전위(轉位)가 없는 일련의 직선을 얻었고  $0^\circ K$ 까지 직선을 연장하는 외삽법에 의하여  $(\partial E/\partial L)_{T,V}$ 를 구한 결과 쪼에 대단히 가까운 것을 발견하였다. (Fig. 6. Fig. 7)

Fig. 7에 나타난 바를 보면  $\alpha=200\%$  정도에 이르기까지  $(\partial E/\partial L)_{T,V}$ 는 실질적으로 쪼와 같다. 이 결론이 과연 우연한 것인지 아니면 필연적인 것인지 검토해 보기로 하자.

$\alpha$  - 一定이란 조건중 가장 간단한 경우는  $\alpha=1$  일 때이다. 이 때는 열팽창도 신장도 없는 경우로 당연히  $f=0$ 이다(탄성의 상태방정식에서). 다음 제 2의 측정 온도(가령 약간 상승된 온도)에서 고무끈은 그만큼 선팅창을 했을 것이고  $\alpha=1$  인 조건은 선팅창의

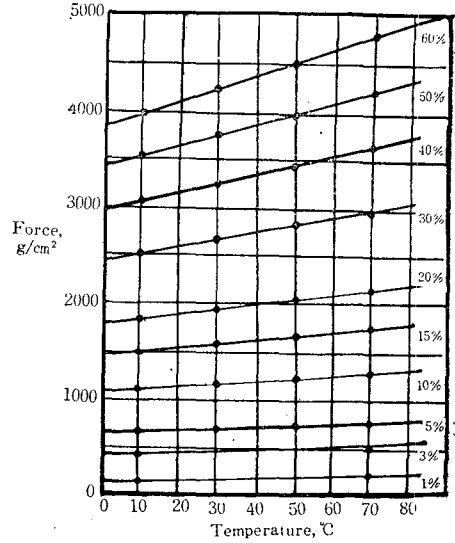


Fig. 6. Anthony, Caston, Guth에 의한  $f \sim T$  곡선(선팅창에 의한 신장 부분이 보정된 것)

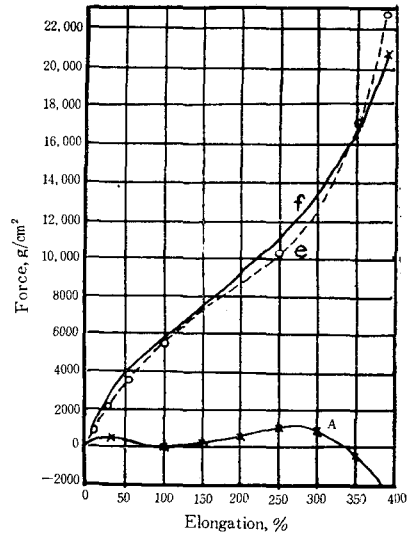


Fig. 7. 신장율에 선팅창 부분을 고려해서 얻은  $f \sim \alpha$  곡선 A는  $(\partial E/\partial L)_{T,V}$ , B는  $-T(\partial S/\partial L)_{T,V}$ 을 준다. (Anthony, Caston and Guth)

에 아무것도 없는 상태이다. 따라서 이 제 2의 온도에서  $f=0$ 이기 때문에 방정식의 제 2항  $(\partial f/\partial T)_{P,\alpha}$ 도 쪼이 된다.

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} + P \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\alpha}$$

$$f=0$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\alpha}=0$$

따라서

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V}=0$$

그런데 탄성의 상태방정식은  $\alpha=1$ 이라는 한정조건

을 요하지 않고 成立한다. 즉  $\alpha=1$ 이건  $\alpha=1.5$ 이건  
간에 成立되는 것이다. 따라서  $(\partial E/\partial L)_{T,v}=0$ 는 당연  
한 것이다.

실험 결과가 이론적으로 타당한 것이라면 그 결론은  
믿을 만한 것이다. 즉 우리가 몹시 궁금하였던 일 고  
무가 신장할 때 화학결합의 파열 내지 재형성과 같은  
근본적인 화학변화가 있느냐 없느냐 하는 의문이 해결  
된 것이다. (물론 어느 한도안의 신장에 대해서)

한 문제가 해결되면 다음 문제가 뒤이어 해결된다.  
앞서 一定 온도 압력하에서 신장에 따라 내부에 열이  
가 증가하는 것으로 나타났는데 그러면 이것은 무엇에  
기인하는 것인가. 말할것도 없이 분자간 거리의 변화  
에만 의한 것이다.

이상 Anthony, Caston, Guth 등의 주장은 그 후  
Wood와 Roth<sup>(5)</sup> 등에 의하여 재확인 되었는데 이들  
은 유향과 축진제로 가황된 천연고무에 대한 일련의  
실험에서 Anthony 등의 주장대로  $(\partial E/\partial L)_{T,v}=0$  임  
을 재확인 하였다. (Fig. 8)

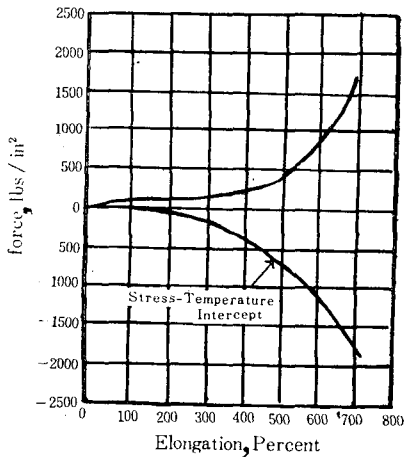


Fig. 8.  $f \sim T$  곡선의 외삽으로 얻은  $(\partial E/\partial L)_{T,v}$   
를 밑에  $f(p, \alpha)$ 를 위에 동시에 나타낸 것.  
온도는 25°C의 것이며 재료는 가속제와 황  
으로 가황한 천연고무(Wood and Ruth)

과연  $(\partial E/\partial L)_{T,v}$ 가 零인가 아닌가는 매우 意義가  
큰 것으로 다른 각도에서 검토한 것이 또 있다.

Meyer와 Van der Wyk<sup>(6)</sup> 등은 가황된 고무재료  
에 비틀림의 절단력을 작용시켜 변형율이 작은 범위내  
에서 절단 외력이 온도에 正比例 함을 알았다.

이들은 고무재료를 연결된 두개의 同心 원통 안에서  
가황한 다음 서로 반대 방향으로 회전시키는 방법으로  
힘과 변형의 관계를 측정하여 10% 이내의 변형에서는  
내부에너지 증가가 전혀 없고 힘이 전적으로 엔트로피  
감소에 기인한다고 보았다.

그러면 합성고무에 대하여는 어떻게인가. 여기 Roth  
과 Wood의 실험보고를 소개한다<sup>(7)</sup>. (Fig. 9)

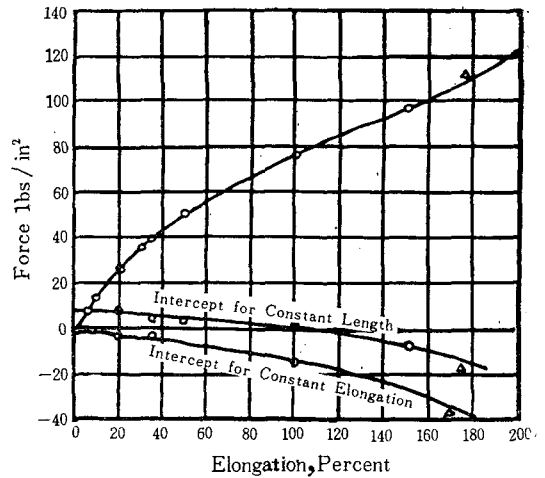


Fig. 9. 합성고무 GR-S에 관한 평형장력(上部곡  
선)과 에너지項  $(\partial E/\partial L)_{T,v}$ . 중간곡선은  
一定한 길이에 대한  $f(p, L)$ 對  $T$  직선을 연  
장하여 얻은  $(\partial E/\partial L)_{T,v}$ . 맨 밑의 곡선은  
一定한 신장율에 대한  $f(p, \alpha)$ 對  $T$  직선에서  
같은 방법으로 구한 것. (Roth and Wood)

실험 대상물은 vulcanized butadiene-Styrene  
(GR-S)로서 monomer의 질량비가 3:1인 것이었다.

이들의 실험결과가 Fig. 9와 같은 것인데 맨 위의  
것은 평형장력. 중간의 것은 외삽법으로 구한 내부에너  
지 증가율(一定한 길이에서). 맨 아래의 것은 같은 신  
장율에서 같은 방법으로 구한 에너지 增分이다.

결국 합성고무에 관한 검토 결과는 천연고무에 대한  
것과 동일하며 어느 경우나 等溫 等容의 伸張에 따  
른 내부에너지 增分은 실질적으로 零과 같다.

## 5. 이상고무

앞서 여러 사람에게 의해 확인된 바 있는  $(\partial E/\partial L)_{T,v}=0$   
이 엄격히 성립되는 고무를 이상고무라 한다. 즉 이상  
고무는 伸張과 같은 형태변화에 대하여 bond length  
라던가 valence angle이 一定하며 이중결합이 없거나  
아니면 있더라도 분자회전과 같은 입체조건에 아무 변  
화를 가져오지 않는 그런 것을 말한다.

외력에 의한 고무의 변형을 기체에 비교한다면 압력  
에 의한 부피변화와 맞먹는다. 이상기체란 일정온도에서  
부피변화가 내부에너지의 변화를 가져오지 않는 기  
체를 말한다.  $(\partial E/\partial V)_T=0$

또한 이상고무를 다음과 같이 표현할 수도 있다. 즉  
이상고무란 신장에 따르는 회복력 또는 수축력이 전적  
으로 분자의 배열변화에 의하는 것을 말한다.

## 6. 極度の 변형이 가져오는 것

Fig. 8.에서 보면  $\alpha$ 가 200% 이상일 때 내부에너지

가 감소한다  $(\partial E/\partial L)_{T, v} < 0$ . 그런가 하면 위의 곡선 즉 장력 증가율이 급격히 커진다. 같은 현상은 Fig. 2의 右側에도 나타나 있다. 이 점에서 부터 고무류의 탄성은 강체의 그것에 닮아간다는 것을 앞서 말한 바 있다. 장력이 급격히 증가 즉, 엔트로피가 급히 감소하면서 내부에너지도 감소한다는 것은 무엇을 뜻하고 있다. 결정이 생기고 있다는 것이다.

분자가 결정의 격자에 고정되는 것과 같은 결정생성이 이루어질 때의 엔트로피 감소는 단순히 伸張의 方向과 平行하도록 配向을 바꾸는 정도의 배열 변화에 따르는 엔트로피 변화와는 비교도 안된다. 따라서 이 점에서 엔트로피 감소와 맞먹는 장력은 급격히 증가하여 강체의 성질을 나타낸다.

결정의 생성은 또한 내부에너지의 감소를 가져온다. 액체가 고체로 되는 것과 같이 相변화가 시작한 것이다.

서로 인력의 작용하에 있는 분자들이 격자점까지 접근하여 결정을 이룰 때 격자에너지가 방출된다. 이 에너지는 결정을 파괴할 때 필요한 에너지와 맞먹는다. 이상에 따라 엔트로피의 급격한 감소와 여기에 따르는 내부에너지의 감소는 분명히 결정생성을 뜻하며 이 점은 X선에 의하여 확인된 바 있다.

결정진행의 정도는  $(\partial E/\partial L)_{T, v}$  곡선을 적분하여 구할 수 있는데 예를 들면 Fig. 8 또는 Fig. 9에서 밀의 곡선 즉  $(\partial E/\partial L)_{T, v}$ 와  $\alpha$ 간의 面積은 결정진행의 정도를 나타내고 있으며, 이 적분값을 용융열로 나눈 것은 결정진행의 훌륭한 척도가 된다.

고무에 따라서는 상당히 큰 변형에서도 결정생성이 완만한 것도 있다. 예컨대 Fig. 9와 같이, 이런 고무류는 큰 장력을 받을 때 힘없이 늘어나 끊어져 버린다. 이런 고무류는 결정 축진제의 첨가로 강해질 수 있으며 때에 따라서는 carbon black이나 색소와 같은 미세한 분말을 첨가하여 강하게 할 수 있다.

(1) Principles of Polymer Chemistry, by Paul J. Flory, Cornell University Press, Itchaca, New York, 1953.

(2) J. Gough, Proc. Lit. and Phil. Soc., Manchester, 2d ser., 1, 288(1805)

(3) K. H. Meyer and C. Ferri Helv. Chim. Acta, 18, 570(1935)

(4) R.L. Anthony, R.H. Caston, and E. Guth, J. Phys. Chem., 46, 826(1942)

(5) L.A. Wood and F.L. Roth, J. Applied Phys., 15, 781, 1842(1946)

(6) K.H. Meyer and A.J.A. van der Wyk, Helv. Chim. Acta, 29, 1842(1946)

(7) F.L. Roth and L.A. Wood, J. Applied Phys., 15, 749 (1944)

## 추 가

☆1 제 일법칙을 다음과 같이 쓸 때

$$dE=dQ=-dW \quad (1)$$

$dQ$ 는 계가 받은 열  $dW$ 는 계가 외부에 한 일이다. 장력(수축력)  $f$ 인 고무가  $dL$ 만큼 신장했다면  $fdL$ 의 일을 받은 것이므로 외부에 한 일은  $-fdL$ , 이 때 부피증가가  $dV$ 이면  $PdV$ 의 일을 한 것이므로

$$dW=PdV-fdL \quad (2)$$

가역과정으로 이상의 변화가 진행되었다면  $dQ=TdS$ 이므로 여기  $S$ 는 탄성체의 엔트로피이다. 따라서

$$dE=TdS-PdV+fdL \quad (3)$$

다시  $dF=H-TS$ ,  $F$ 는 Gibbs free energy, 및  $H=E+PV$ ,  $H$ 는 엔탈피, 에 따라

$$dF=E+PV-TS \quad (4)$$

그러면 (3)과 (4)로부터

$$dF=VdP-SdT+fdL \quad (5)$$

(5)로부터 즉시

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T, P}=f \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P, L}=-S \quad (7)$$

(5)로 볼 때

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T, P}\right]_{P, L}=\left[\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P, L}\right]_{T, P}$$

가 成立됨으로

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T, P}=\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P, L} \quad (8)$$

다시  $dH=dE+PdV+VdP$ 로부터

$$f=\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T, P}=\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T, P}-T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T, P} \quad (9)$$

따라서

$$f=\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T, P}+T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T, P} \quad (10)$$

은 retractive force(평형장력 이라고도 함)을 포함하는 탄성체의 상태방정식이다.

다시  $dH=dE+PdV+VdP$ 로부터

$$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T, P}=\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T, P}+P\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T, P}$$

$P\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T, P}$ 가 작은 보통의 경우 위 식 제 이項은 없어지고(본문에서 지적한 바 있다)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T, P}=\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T, P}$$

따라서 상태방정식의 또다른 표현은

$$f=\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T, P}+T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P, L} \quad (11)$$

☆2  $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P, L}=-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T, P}$

는 식 (8)에 따름.



☆3 탄성체의 내부에너지를  $P, V, L, T$ 의 함수로 볼 때

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,L} \left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{L,P} \quad (12)$$

로 되고 제이項중  $\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{L,P}$ 가 작아도  $(\partial E/\partial V)_{T,L}$ 가 상당히 커서 그積은 무시할 수 없다.

☆4 work function

$$A = E - TS$$

에 따라

$$dA = dE - TdS - SdT \\ = -SdT - PdV + fdL \quad (13)$$

따라서

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \quad (14)$$

다시 식 (8)을 얻은 것과 같이 (13)으로부터

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L} \quad (14)$$

따라서

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L} \quad (15)$$

는 一定한 길이  $L$ 라는 조건과 等容 조건에서 추적할 수 있는 탄성체의 상태 방정식이다. 定容이라는 조건은 실험적으로 얻기 어려운 것인데 다행이

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \cong \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\alpha} \quad (16)$$

이란 근사식이 성립되며

$$\alpha = \frac{L}{L_0} \quad (17)$$

로 定義되므로  $L_0$ 는 원길이,  $L$ 은 신장한 길이이므로 결국 탄성체의 상태방정식은

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\alpha} \quad (18)$$

☆5  $-(\partial S/\partial L)_{T,V} \cong (\partial f/\partial T)_{P,\alpha}$  (19)

一定伸張率(constant elongation)에서의 위 近似式을 증명하기 위하여 독립변수  $P, T, L$ 에 관하여 근사식의 좌변을 전개하면

$$-(\partial S/\partial L)_{T,V} = -(\partial S/\partial L)_{T,P} - (\partial S/\partial P)_{T,L} \\ (\partial P/\partial L)_{T,V}$$

여기에 관계식  $-(\partial/\partial L)_{T,P} = (\partial f/\partial T)_{P,L}$  및  $dF = VdP - SdT + fdL$ 로부터 얻는  $(\partial S/\partial P)_{T,L} = -(\partial V/\partial T)_{P,L}$ 를 대입하면

$$-(\partial S/\partial L)_{T,V} = (\partial f/\partial T)_{P,L} + (\partial V/\partial T)_{P,L} \\ (\partial P/\partial L)_{T,V} = (\partial f/\partial T)_{P,\alpha} + \Delta \quad (20)$$

결국 근사식 19를 얻으려면 식 20에서  $\Delta$ 가 零임을 보이면 된다.

$$\Delta = (\partial f/\partial \alpha)_{T,P} (\partial \alpha/\partial T)_{P,L} + (\partial V/\partial T)_{P,L} \\ (\partial P/\partial L)_{T,V} \quad (21)$$

21의 첫項  $(\partial f/\partial \alpha)_{T,P}$ 의  $\alpha$ 는  $\alpha = L/L_0$ 인데  $L_0$ 는  $T, P$ 만의 함수라고 볼 수 있다. 따라서

$$(\partial f/\partial \alpha)_{T,P} = L_0(\partial f/\partial L)_{T,P}$$

$$= -L_0(\partial f/\partial P)_{T,L} (\partial P/\partial L)_{T,P}$$

다시  $(\partial f/\partial P)_{T,L} = (\partial V/\partial L)_{T,P}$ 에 의하여

$$(\partial f/\partial \alpha)_{T,P} = -L_0(\partial V/\partial L)_{T,P} (\partial P/\partial L)_{T,P} \dots \quad (22)$$

다시 식 21의 첫項의 둘째인자는

$$(\partial \alpha/\partial T)_{P,L} = -\frac{L}{L_0} \cdot \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_P$$

와 같이 되는데  $L/L_0 = \alpha$ ,  $\frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_P$

는 선팽창 係數로 等方性 재료에 관하여는 體팽창 係數의 1/3이므로

$$\frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln L_0}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3} a_T$$

$$(\partial \alpha/\partial T)_{P,L} = -\alpha \cdot \frac{a_T}{3}$$

또한  $\Delta$ 의 제이項은

$$-(\partial V/\partial T)_{P,L} (\partial P/\partial V)_{T,L} (\partial V/\partial L)_{T,P}$$

와 같으므로 compressibility(압축율)의 다음의 定義에 따라

$$k = -(\partial \ln V/\partial P)_{T,\alpha} = 1 = -3(\partial \ln L_0/\partial P)_T \\ \Delta = (\partial V/\partial L)_{T,P} (a_T/k) [(kL/3)(\partial P/\partial L)_{T,P} \\ - (k/a_T)(\partial V/\partial T)_{P,L} (\partial P/\partial V)_{T,L}] \quad (23)$$

식 23의 괄호 안의 첫項을 검토하기 위하여 그 逆數를 취해보면

$$(3/kL)(\partial L/\partial P)_{T,P} = (3/k\alpha)(\partial \alpha/\partial P)_{T,P} + \\ (3L_0k)(\partial L_0/\partial P)_T = (3/k\alpha)(\partial \alpha/\partial P)_{T,P} - 1$$

이 식의 右邊 첫項의  $(\partial \alpha/\partial P)_{T,P}$ 는 零일 것이 예상된다. 왜냐하면 신장율이 압력에 따라 변한다고는 볼 수 없기 때문에. 또한 만약 그렇다면 신장이란 변형이 상당량의 容積變化를 가져와야 하는데 實地로는 그렇지 않기 때문에, 따라서

$$(kL/3)(\partial P/\partial L)_{T,P} = (3/kL)(\partial L/\partial P)_{T,P} = -1$$

및

$$(3/k\alpha)(\partial \alpha/\partial P)_{T,P} \cong 0$$

다음에 식 23의 괄호의 둘째項을 볼 때

$$(\partial V/\partial T)_{P,L} (\partial P/\partial V)_{T,L} \\ = -\frac{(1/V)(\partial V/\partial T)_{P,L}}{-(1/V)(\partial V/\partial P)_{T,L}} = -\left(\frac{a_T}{k}\right)_L$$

따라서 둘째項은

$$(-)(-)\frac{k}{a_T} \left(\frac{a_T}{k}\right)_L = 1$$

따라서 식 2의 우변 괄호는

$$-1+1=0 \quad \Delta=0$$

等方性 재료에 있어서  $k/a_T$ 가  $(a_T/k_T)_L$ 의 逆數와 같다는 것은  $k/a_T = (k/a_T)_L$ 와 같이 길이 一定이라는 條件이  $k$ 와  $a_T$ 即 壓축율과 體팽창 係數의 比에 아무런 영향을 줄 수 없다는 것인데 이것이 近似的 결론이기는 하겠지만 안심할만한 것이다. 결국 이상에 따라서

$$-(\partial S/\partial L)_{T,V} \cong (\partial f/\partial T)_{P,\alpha}$$