

加黃고무의 '케모레오로지' 研究의 基礎와 最近의 고무彈性理論의 새로운 動向에 대해서

村上謙吉*
徐 卿 道**

1. 머릿말

지난 1986年 5月 9日, 서울特別市 로얄호텔에서 열린 韓國고무學會 20周年 紀念大會를 위해, 日本고무學會를 代表하여 山崎升會長(神奈川齒科大學教授)과 筆者등이 訪韓했다. 山崎會長은 來賓 代表로 祝辭를, 그리고 村上教授는 特別講演을 했다. 그 講演의 內容에 대한 概要를 아래에 紹介하고자 한다.

2. 케모레오로지 (Chemorheology) 研究의 意義와 基礎

레오로지란 學問의 創始者인 英國의 빙햄(E. C. Bingham) 博士가 定義하는 바와 같이 레오로지란 物質의 流動과 變形에 關한 學問이다. 그러나 이경우 모든 物質의 流動과 變形은 一次結合의 生成消滅에 의한 것이었다. 이에 대해서, 二次結合의 生成消滅(즉, 化學變化)에 의해서 생기는 物質의 流動, 變形을 研究하는 學問을 '케모레오로지' 라고 한다.

원래 化學變化만에 의한 粘彈性舉動이 注目되기 시작한 것은 加黃한 炭化水素型 고무의 應力緩和에서 비롯된다. 一連의 고무 즉 부틸고무(BR), 天然고무(NR), 스티렌부타디엔고무(S-

BR) 등은 100~150℃의 溫度範圍에서 一定하게 伸長시켰을 때 상당히 빠른 速度로 應力이 제로까지 減少하는 事實을 알게 되었다. 그 當時 이미 架橋고무 試料는 고무狀 領域에서 一定한 緩和狀態 以下로는 低下하지 않는다는 것이 알려져 있었으므로, 제로 應力 까지의 低下는 분명히 化學反應에 의한 것이라고 생각하기에 이르렀다. 이 경우의 化學變化는 特히 分子狀 酸素에 의한 것으로 생각된다. 10⁻⁴ 氣壓 以下の 낮은 酸素分壓下에서는 應力緩和 速度가 현저하게 늦어지기 때문이다. 몇 種類의 加黃고무의 케모레오로지의 變化 즉 相對應力 $f(t)/f(0)$ 와 經過時間 t 와의 關係를 그림 1에 나타냈다.

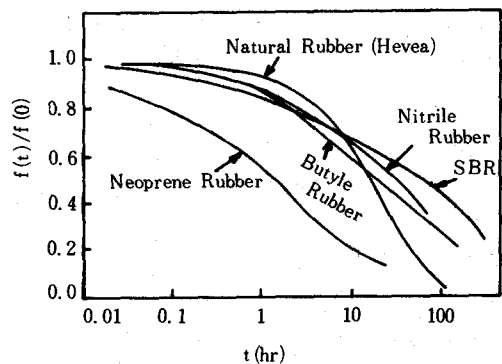


그림 1. 炭化水素系 고무加黃物의 化學緩和曲線 (空氣中, 100℃)

* 日本 東北大學 非水溶液化學研究所 教授

** 日本 東北大學 非水溶液化學研究所 村上研究室 博士過程 3年 在學中

케모레오로지 研究의 중요한 特徵은 다음과 같다고 할 수 있다. 예를 들면, 암이 무서운 病이란건 모두가 잘 알고 있다. 폴리머의 分化도 암 못지않게 무서운 現象이라고 하여도 過言이 아니다. 그러나, 암이라든지 폴리머의 劣化는 初期 段階의 發見이 무척 어렵다. 다시 말하면, 폴리머의 劣化가 상당히 進行하여 試料가 變色하거나 變形하고 나서야 비로소 劣化現象을 알아차리고 劣化 防止對策을 講究하려고 하여도 이미 때는 늦다. 암도 마찬가지로 末期 증세까지 오게되면 어떻게 손을 쓸 수도 없게 된다. 폴리머의 初期 劣化나 암의 初期증세를 되도록 빨리 發見할 수만 있으면 그것이 바로 폴리머의 劣化 防止나 암의 防止를 위한 唯一한 安全對策이라고 할 수 있겠다.

폴리머에 있어서의 初期 劣化의 發見은 케모레오로지 研究의 發展에 의하여 비로소 可能하

게 되었다. 그 理由를 簡單히 그림 2로 說明하면 그림 2는 加黃고무 試料의 網狀構造의 一部인 2개의 架橋點 사이에 있는 分子사슬(重合度는 100~500)을 나타내고 있다. 이 加黃고무의 單位體積(1cm³)中 단 한군데가 劣化에 의하여 끊어져 酸化反應에 의하여 카르보닐기(C=O)가 생겼다고 하자. 이와같이 單位體積中 몇 수십億개나 되는 單量體中에서 단 1개의 카르보닐기가 생긴 경우에는, 비록 現在 아무리 感도가 좋은 IR(赤外線吸收 스펙트럼)나 NMR(核磁氣共鳴吸收裝置) 등을 使用하여도 發見이 不可能하다. 하지만 케모레오로지 手段을 使用하면 그 測定이 可能하게 된다.

어째서일까? 케모레오로지에서는 試料로부터 어떤 정보를 얻기 위하여 應力을 加하고 있다. 引張應力이 주어진 狀態에 있는 이러한 架橋高分子는, 그림 2와 같이 비록 分子사슬中 한군데만 끊어져도, 이 架橋點間 分子사슬은 全部가 應力에 關與하지 않게 되어버린다. 즉, 架橋點間 重合度を 100이라고 하면, 실로 100배의 感도가 있는 셈이 된다. 따라서, 重合도가 커지면 커질수록, 感度も 그만큼 높아지게 된다. 反面에 劣

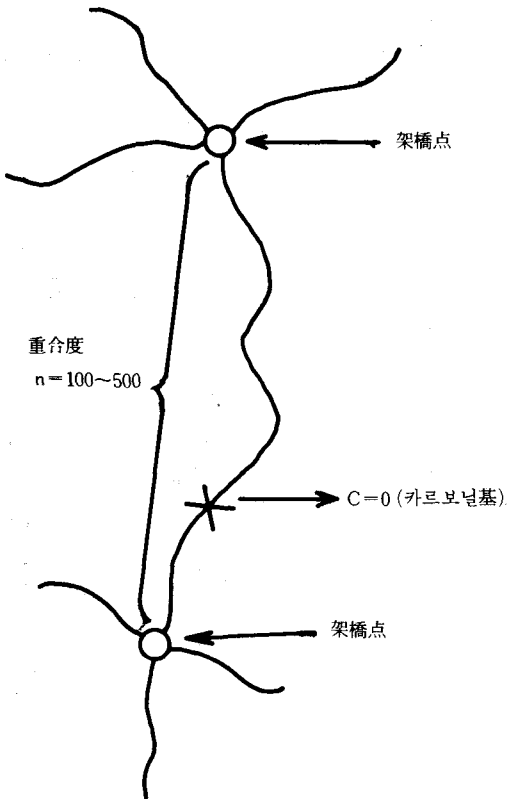


그림 2. 架橋點間分子사슬의 切斷機構.

A : Chemorheology 에 의한 測定感도
B : 赤外線吸收 스펙트럼 (IR),
核磁氣共鳴吸收 (NMR) 에 의한 測定感도

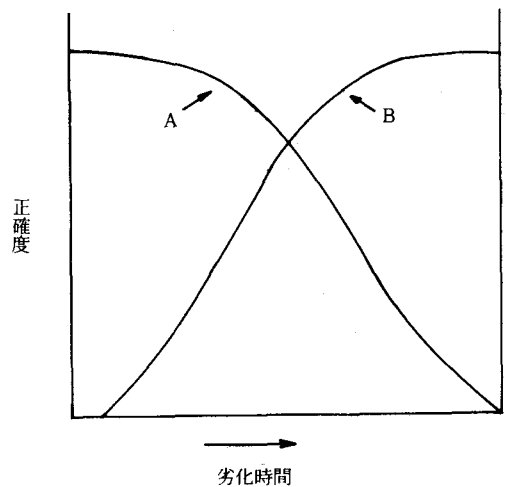


그림 3. 케모레오로지와 다른 方法과의 測定 感도의 比較

화가 점점 進行하여서 이 分子사슬에 1개 以上の 切斷이 생기게 되면 당연히 感度는 最初의 切斷이 일어났을 때 보다 떨어지게 된다. 즉, 劣化가 進行됨에 따라 從來의 IR, NMR 등이 훨씬 더 切斷에 대하여 感도가 좋은 方法이 된다. 이를 알기 쉽게 나타낸 것이 그림 3이다.

劣化는 左로부터 右로 進行되어 간다. 그림 3에서 A로 나타낸 것은 케모레오로지方法, B로 나타낸 것은 IR, NMR 등 從來로부터 자주 利用되고 있는 光學的인 方法이다. 그림 3을 보면 잘 알 수 있지만, 劣化의 初期段階에서는 A의 方法이 正確도가 매우 높지만 B의 方法은 그렇지 않다. 그러나, 차츰 右側으로 劣化가 進行함에 따라 從來의 B의 方法이 더 正確도가 높아지게 된다.

앞에서 말한 바와 같이 암이나 폴리머의 劣化에서는 初期 發見이 重要하고 이에 의하여 效果의인 耐劣化 對策이나 암 豫防策이 可能하게 되는 것이다. 바꿔 말하면 初期 段階에 있어서의 加黃고무 劣化의 探知 手段으로서는 케모레오로지보다 더 우수하고 銳敏한 方法은 없다는 말이 된다.

加黃고무는 未加黃고무와는 달라 溶劑에 녹지 않고 加熱에 의하여서도 溶融하지 않기 때문에 一般的인 分析法으로 그 構造를 探知하는 것은 매우 곤란하다. 그러나 케모레오로지의 手段을 使用하면 이것이 可能하게 된다. 즉 케모레오로지의 第2의 特徵은 加黃고무의 化學變化를 定量的으로 分子레벨에서 解明할 수 있다는 點이다.

예를 들어 黃으로 架橋시킨 天然고무를 어떤 條件下에서 劣化시켰을 때 (130°C, 空氣中), 劣化 開始後 1時間 36分 28秒 後에 主 사슬 切斷數 38개/cc, 架橋點 切斷數 23개/cc, 交換 사슬 切斷數 12개/cc, 架橋 生成數 6개/cc가 同時에 생긴다고 하는 것까지 상세하게 알 수 있게 되었다. 이와 같이 分子레벨에서 劣化機構가 解明된다는 點이 從來의 劣化研究와는 크게 다른 點이라고 할 수 있겠다. 그러나 대부분의 경우는 위와 같이 서로 다른 타입의 劣化가 全部 한꺼번에 생기지 않는다.

케모레오로지研究를 前提로 하여서 加黃고무

劣化의 一般的인 경우를 體系化하면 다음과 같다.

1. 架橋高分子의 單一 劣化

- 1.1 主 사슬 分子切斷의 경우
- 1.2 架橋點 切斷의 경우
- 1.3 交換 사슬 切斷 反應의 경우
- 1.4 架橋生成 反應의 경우

2. 架橋高分子의 複合 劣化

- 2.1 主 사슬 分子와 架橋點의 同時 切斷의 경우
- 2.2 交換 사슬 切斷과 架橋點 및 主사슬 分子 同時 切斷의 경우
- 2.3 主 사슬 分子와 架橋點 近傍 分子와의 同時 切斷의 경우

3. 結晶性 高分子의 劣化

그러면 加黃고무가 劣化를 당하였을 때 위와 같이 分子레벨에서 主 사슬 分子 切斷數나 架橋點 切斷數 등이 定量的으로 解明된 理由에 대한 詳論은 紙面關係上 省略하니 興味를 느끼시는 분은 筆者의 著書^{1), (2)} 參考文獻⁽³⁾ 등을 參考하여 주시기 바랍니다.

3. 加黃고무의 網狀構造理論에 關한 最近의 爭點

黃으로 加黃시킨 天然고무는 高分子科學이 發達하기 훨씬 以前부터 使用되어져온 架橋天然高分子이다. 이 加黃天然고무의 高分子構造와 物性間的 關係에 대해서는 오래전부터 Kuhn⁽⁴⁾, James, Guth⁽⁵⁾, Flory⁽⁶⁾ 등에 의해 많은 基礎研究가 展開되어 이 研究分野는 거의 完成된 것 같았다.

그러나 그 當時로부터 여전히 問題視되어 온 理論과 實驗과의 差異에 대해서 새로운 理論과 見解가 얻어져 現在 發展中에 있다.

그러면 여기서 잠시 加黃고무의 網狀構造를 생각하여 보면 架橋點이 4官能基인 경우 그림4와 같이 나타내진다. 그러나 實際의 網狀構造는 이와 같이 單純하지는 않을 것이다.

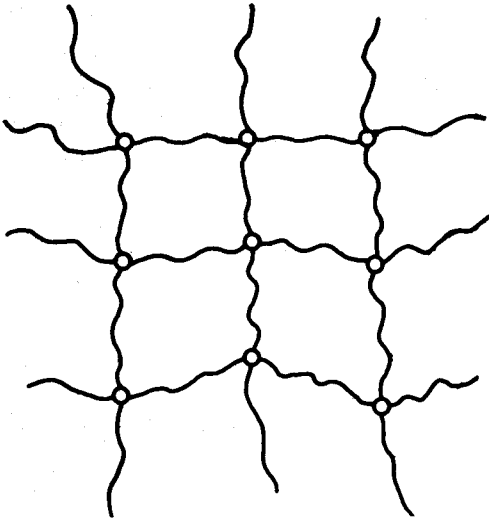


그림 4. 加黃고무의 網狀構造

架橋密度가 적은(즉, 架橋點數가 적은) 網狀構造인 경우 架橋하지 않은 폴리머의 末端사슬이 꽤 殘存하여 있다는 事實은 이미 Flory⁽⁷⁾ 등에 의하여 定量的으로 指摘되어 있었다.

實際의 架橋高分子가 지닌 網狀構造는 그림 4와 같은 單純한 것이 아니고 오히려 그림 5에서 볼 수 있는 것과 같이 末架橋末端사슬 한쪽만 結合하고 있는 dangling 사슬(흔들거리고 있는 分岐사슬) 및 서로 엉킨사슬(entanglement chain) 등이 수없이 뒤섞여 複雜하게 엉켜 있는 狀態가 一般的인 것이라고 생각되어진다.

그럼에도 불구하고 古典的인 고무 彈性論에서



그림 5. 實際加黃고무의 網狀構造.

는 entanglement라든지 dangling 사슬과 같이 純粹하게 架橋結合에 關與한 高分子사슬 以外의 사슬은 完全히 無視되고 있다. 즉 實存하지 않는 幽靈과도 같다는 意味로 그림 4와 같은 單純한 網狀構造를 Flory는 幽靈網狀構造 (phantom network)⁽⁸⁾ 라고 불렀다.

그런데 그림 4에 나타내져 있는 극히 單純한 網狀構造에 있어서는 古典的 고무彈性理論式과 實測值와의 사이에 약간의 差異가 있다는 事實이 알려져 있다. 폴리머의 多分子性 (긴分子사슬, 짧은 分子사슬이 不均一하게 存在하고 있는 性質)이라든지 폴리머 中에 남아 있는 不純物이라든지 여러가지 面에서 그 原因이 생각되어져 왔지만, 研究가 進行됨에 따라 結局 그와같은 局部的인 原因만이 아닌 훨씬 더 重要한 處에 그 原因이 있다는 걸 알게 되었다.

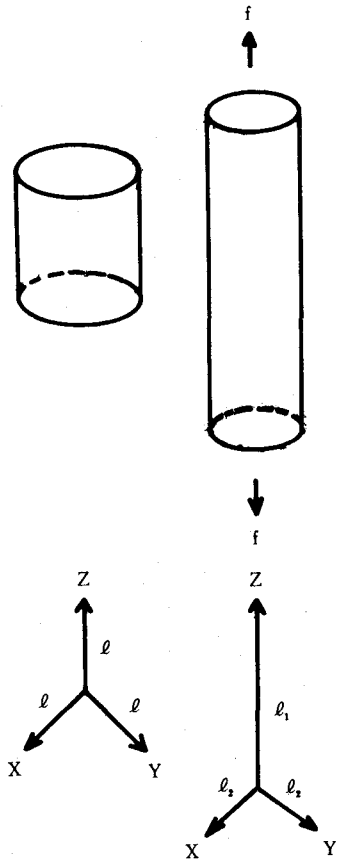


그림 6. Affine 變形과 폴리머構造의 變形

古典的 고무彈性理論은 試料에 주어진 張力을 f , 測定溫度를 T , 伸長率을 α 라고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = nkT(\alpha - \alpha^{-2}) = n'RT(\alpha - \alpha^{-2})$$

여기에서, k 는 Boltzmann 定數, R 은 氣體定數, n, n' 는 各各의 單位體積 (1cm^3) 中에 存在하는 架橋分子사슬의 數 및 1mol 中에 存在하는 架橋分子사슬 數이다.

이 式은 affine 變形이 成立한다고 하는 假定 아래에서 유도된 式이다. affine 變形이란, 分子 레벨에서의 變形이 그대로 마크로적인 試料의 變形에 適用되는 것을 意味한다.

지금, 그림 6에서 나타낸 것과 같이 고무試料를 應力 f 만큼 z 軸方向으로 伸長시켰다고 하자. 그리고, z 軸方向으로는 l_1 만큼 伸長되고, x, y 軸方向으로는 縮小해서, 兩軸이 모두 l_2 로 되었다고 하자. 이 경우는 簡單한 計算에 의해 $l_2 = 1/\sqrt{l_1}$ 이란 關係式이 成立한다. 이와 같은 變形이 마크로적인 試料뿐만 아니라 이를 構成하고 있는 微視적인 分子사슬에도 成立하는 경우를 affine 變形이라고 한다.

앞에서 말한 古典的인 고무彈性理論式은 Flory, Guth를 비롯하여 많은 研究者들에 의하여 여러 角度에서 檢討되어, 同一한 式이 얻어져 있으므로 理論式이 成立하는 것은 틀림이 없다. 그러

면 어디에 理論式과 實驗結果가 一致하지 않는 原因이 있는 것일까?

一般적으로 그림 4와 같이 理想的인 網狀構造의 경우에는 架橋點의 搖動(fluctuation)運動이란 現象이 일어나고 있기 때문에 affine 變形에 따르지 않게 된다. 그러나 古典的 고무彈性理論에서는 이 같은 搖動에 의한 架橋點의 平均位置를 固定點으로 假定하고 있다. 따라서, 從來의 理論式이 正確하게는 成立하지 않는다는 말이 된다. 架橋點의 搖動에 대해서 알기 쉽게 나타내면 그림 7과 같다.

架橋폴리머에서는 架橋點이 熱運動에 의해 끊임 없이 搖動하고 있는 “搖動 架橋點”과 어떤 理由로 熱運動이 방해되어 가만히 있는 “固定 架橋點”의 2種類로 区分할 수가 있다. “搖動 架橋點”은 끊임 없이 움직이고 있는 活潑한 아이와 같고 “固定 架橋點”은 움직이지 않고 가만히 瞑想에 잠겨있는 老人과 같다. 中國의 古書에 “어진 者는 重厚하여서 움직이지 않음이 산과 같고 지혜로운 者는 정처없이 떠돌며 머무를 줄 몰라 물과 같다”라는 말이 있다. “固定 架橋點”은 어진 者이고 “搖動 架橋點”은 지혜로운 者라고나 할까…….

왜 架橋點이 熱運動에도 불구하고 固定되어 있는 것일까? 이는 아마 Ronca, Allegra⁹⁾, Flory¹⁰⁾ 등의 提言과 같이 網狀構造內的 entanglement 結

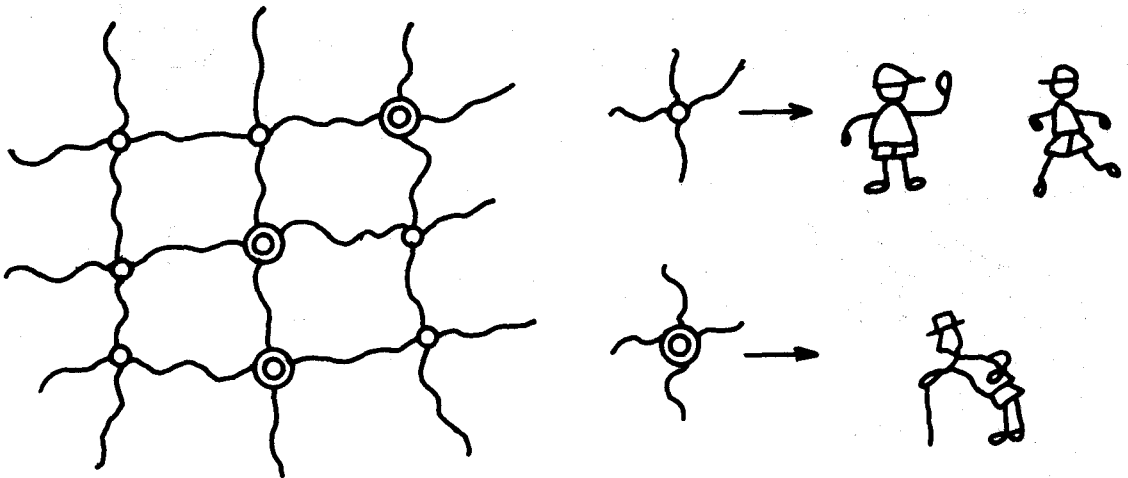


그림 7. 搖動架橋點(活潑한 아이)와 固定架橋點(老人)

합 등이 이들 熱運動을 어느 程度 抑制하고 있는 結果라고 생각되어 진다. 만약 架橋에 關与하지 않는 entanglement와 같은 分子사슬이 많이 存在하고 있어 架橋點의 搖動이 完全히 抑制되어 버리게 되면 모든 架橋點은 그림 7의 老人型 架橋點과 같이 停止하여 버리게 된다. 이때는 앞에서 論한 $f = nkT \alpha - \alpha^2$ 란 式이 完全히 成立하게 된다. 이 式에서 nkT 와 剪斷彈性率 G 와의 關係를 $G = nkT$ 로 나타낼 수 있으므로 지금부터는 G 를 使用하기로 한다.

“固定 架橋點”과는 反對로 자유롭게 熱運動을 하고 있는 “搖動 架橋點”의 경우에는 위의 式은 $G = (n - \mu)kT$ 로 된다. 여기에서 μ 는 架橋點의 數이다. 이 式은 Flory⁽⁸⁾, Graessley⁽¹¹⁾ 등에 의한 phantom 理論으로부터 유도되었다.

그런데 架橋點의 搖動을 抑制하는 entanglement의 影響에 의하여 앞에서 말한 兩極端, 즉 完全히 固定되어 있는지 完全히 搖動하는 경우의 사이에는 그 程度에 있어 여러가지 搖動이 存在하게 된다.

그림 7에 알기쉽게 老人型의 固定 架橋點과 아이型의 搖動 架橋點으로 区分하였지만 實際로는 이들의 平均值가 搖動 程度의 크기로 나타나게 된다. 이 搖動의 程度를 나타내는 變數로 Graessley⁽¹²⁾, Macosko⁽¹³⁾ 등은 h 를 使用하고 있다. 따라서, 一般式은 $G = (n - h\mu)kT$ 로 된다.

架橋點은 搖動이 entanglement 結合에 의하여 完全히 抑制되어, 架橋點이 老人型의 固定狀態에 있는 경우는 $h = 0$ 이 되어 架橋點은 理想的인 affine 變形을 나타내게 된다. 反對로 架橋點이 熱運動으로 인해 아이型의 搖動狀態에 있는 경우에는 $h = 1$ 이 되어 $G = (n - \mu)kT$, 즉 phantom network을 나타내게 된다. 이는 앞에서 論한 內容을 再確認한 것에 불과하지만 問題는 架橋點이 兩極端의 그 어느쪽에도 속하지 않을 程度의 搖動에 의하여 움직이고 있을 때, 이 程度의 크기가 h 로 표시되고, h 는 $0 \leq h \leq 1$ 의 範圍에서 變化하게 된다는 點에 있다.

그림 8은 잘 알려진 바와 같이 어느 一定 時間이 經過한 後의 緩和彈性率 $E_r(t_0)$ 에 대한 溫度와의 關係이다.

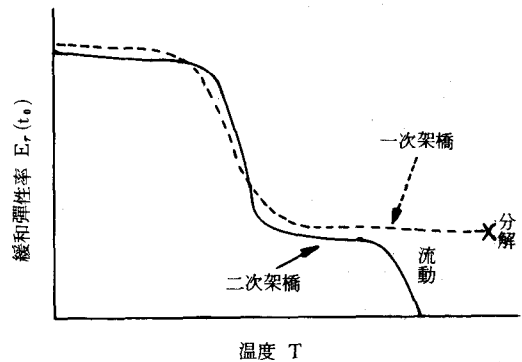


그림 8. 一次架橋와 二次 架橋結合에 의한 고무狀 平坦領域.

이 그림에서 中央의 實線에 의한 平坦部(고무狀 平坦領域이라고 불림)에 注目하여 주길 바란다. 이 領域에서의 未架橋폴리머는 溫度가 높아 지게 됨에 따라 차츰 entanglement가 풀어져 流動하게 된다. 이러한 現象은 마크로 부라운 運動이 일어 날때까지 계속된다.

또한 架橋폴리머는 強力한 一次 結合에 의하여 構成되어 있으므로, 이에 의해 얻어지게 되는 平坦部(點線으로 表示되어 있음)는 高溫에 의해 炭化分解할 때까지 계속되며, 결코 流動이 일어나지 않는다.

最近 美國을 中心으로 하여서 고무彈性에 대한 entanglement 效果의 有無를 둘러싸고 激烈한 論爭이 벌어지고 있다. Graessley⁽¹²⁾ Gottlieb Macosko⁽¹⁴⁾ 등에 의하여 代表되는 “entanglement 派”는 未架橋高分子의 平坦領域에 存在하는 entanglement가 고무彈性에도 寄與한다고 主張하고 있다. 이를 式으로 나타내면 $G = (n - h\mu)kT + G_e \text{Te}$ 로 된다.

여기서, G_e 는 그림 8에서 實線으로 나타난 平坦部の 剪斷緩和와 彈性率, Te 는 entanglement의 確率을 나타내는 變數($0 \leq \text{Te} \leq 1$)이다.

한편, Flory⁽¹⁰⁾, Mark⁽¹⁵⁾ 등은 “搖動 抑制說”을 主張하고 있다. “搖動 抑制說”이란 古典的인 phantom network에서는 架橋點이 平衡 位置를 中心으로 그 주위를 活發하게 搖動하고 있지만 實際로 存在하는 網狀構造에서는 entanglement로 인하여 이들 搖動이 작은 領域안에 束縛되어

버린다는說이다. 이를 Flory는 다음과 같은式으로 나타내고 있다. 즉, $f = f_{ph} + f_{co}$, 여기서 f_{ph} 는 phantom network의 應力에 대한 寄與, f_{co} 는 束縛의 程度가 應力에 미치는 寄與를 意味한다.

결국 이 두 主張이 根本的인 差異點은 entanglement가 어떠한 形態로 고무彈性에 寄與하고 있나 라고 하는데 있다.

오랫동안 沈滯狀態에 있었던 폴리머의 構造와 物性에 대한 레오로지研究도, tube理論, 擬網目理論 및, 앞에서 論한 最近의 고무彈性理論등 많은 研究가 행하여져 서로 活潑한 論爭을 展開하고 있는 狀態이다. 將來의 展望은 phantom network의 架橋點도 抑制되며 또한 entanglement도 二次 結合으로서 緩和彈性率에 顯著하게 寄與한다고 하는 Graessley, Macosko 등의 理論은 Doi-Edward의 tube理論⁽¹⁶⁾ 및 Furkawa의 擬網目理論⁽¹⁷⁾ 과도 共通點을 지니고 있어 보다 完全한 理論이 實現되리라 기대된다.

參 考 文 獻

- 1) K. Murakami and K. Ono, "Chemorheology of Polymers", Polymer Science Library 1, Elsevier Pub. Co. (1972)
- 2) 村上謙吉, "高分子의 化學레오로지", 朝倉書店(1968)
- 3) 村上謙吉, 日本고무協會誌, **50**, 386, 567, 705 (1977)
- 4) W. Kuhn, Kolloid. Z., **2**, 68 (1934)
- 5) H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943)
- 6) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- 7) P. J. Flory, *Ind. eng. Chem.*, **38**, 417 (1946)
- 8) P. J. Flory, Proc. R. Soc. London, **A351**, 351 (1976)
- 9) G. Ronca and G. Allegra, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4990 (1975)
- 10) P. J. Flory and B. Erman, *Macromolecules*, **15**, 800 (1982)
- 11) W. W. Graessley, *Macromolecules*, **8**, 186 (1975)
- 12) W. W. Graessley, *ibid*, **12**, 123 (1979)
- 13) C. W. Macosko, *ibid*, **12**, 673 (1979)
- 14) M. Gottlieb and C. W. Mocosko, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1108 (1982)
- 15) J. E. Mark and A. L. Andraday, *ibid*, **54**, 366 (1981)
- 16) M. Doi and S. F. Edward, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1798 (1978)
- 17) 古川淳二, "高分子物性", 化學同人(1985)