

# 고무彈성에 關한 分子特性

## (上)

權 東 勇

### 1. 序 論

天然고무分子는 많은 數의 炭素原子가 서로 結合하여 하나의 連鎖構造를 이루고 있는데 이 連鎖構造에는 水素와 메틸기가 平面上에 規則的으로 結合해 있다. 이러한 連鎖는 室溫에서 極히 可撓性인데, 卽 인접한 segment에 對하여 한 segment를 廻轉시킬 수 있을 程度의 充分한 에너지를 가지고 있는 것이다. 分子의 양쪽 끝을 反對方向으로 당겨주면 連鎖들은 곧게 뻗어 나가는데 이렇게 伸張시켜도 結果적으로 C-C-C 間의 結合角은 完全한 直線型 構造로 되는데 必要로 하는 180°보다 적은 100°程度가 된다는 事實로 因하여 伸張은 制限을 받게 된다.

당기고 있던 양쪽 끝을 놓아버리면 結合은 相互間에 廻轉하기 始作하여 分子는 無秩序한 모양으로 꼬이게 된다. 實際로 고무는 순식간에 無秩序하게 완전히 꼬여(coiling) 버린다. 고무 分子 大多數는 分子의 양 끝에 引張應力을 가할 경우 꼬임이 풀어지기 보다는 서로간에 連鎖가 우선 미끌어지는 現象이 일어난다는 可能性이 있다. 이런 現象은 分子間을 結合시키던지 엉키게하면 미끄러짐(slippage)이 防止된다.

豫測되는 바와 같이 分子論的인 側面에서 고무의 stress-strain關係를 定量的으로 豫測할 수 있는 理論을 展開코자 여러가지로 相當한 努

力을 기울이고 있는 것이다. 여기서 意圖하는 바로서는 序論의 이기는 하지만 두가지 優秀한 權威있는 研究와 檢討結果(Smith, 1972<sup>1)</sup>; Treloar, 1975<sup>2)</sup>)가 가지는 意味에 대해 具體的으로 考察 해보고자 하는 것이다.

### 2. 分子모델에 關한 檢討

Stress-strain關係를 豫測하기 위해 필요한 것은 우선 꼬인 連鎖와 풀린 連鎖에 대한 典型的인 모델의 dimension을 求하고 이 確率로부터 連鎖dimension의 分布를 求하는 것이다. Boltzmann의 分布法則에 따라 確率分布로부터 連鎖變形力을 誘導한다. 일련의 假정을 하므로서 단일 連鎖에 對한 計算結果를 網目構造까지 延長시킬 수 있다. 마지막으로 連鎖의 自由末端(free chain end)과 物理的인 엉킴(physical entanglement)를 考慮하기 위해 補正해야 한다.

먼저 단일 分子에 대해 생각해 보자. 한쪽 末端이 特定한 순간에 三次元的인 Cartesian座標系인 (0,0,0)의 한 地點에 있다고 한다. 만일 꼬임과 풀림이 완전히 무질서한 경우에는 다른 쪽 末端은 (x, y, z) (여기서 x, y 및 z는 (-)이던지 (+)임)의 한 地點에 있게 될 것이다. 따라서 다른 한쪽 末端이 위치하게 될 평균지점도 (0,0,0)이 된다는 것은 놀랄일이 아니다. 實際

로 다른쪽 末端은 立體障壁로 인해 그 地點에 있을 確率이 극히적지만 이러한 制約을 피할 수 있다 하더라도 양쪽 末端이 一致하게 될 實質의 確率은 극히 작다. 그러나 空間中에서 멀리 떨어진 末端이 어떤 다른 地點에 있거나 同等한 確實한 體積에 存在할 確率은 작다. 이러한 事實을 나타내는 한가지 結果는 分子에 대해 어떤 制約을 주어 x, y, z座標中 어떤것이 0이 아닌 경우에는 “다른쪽 末端”의 平均座標가 첫번째 末端과 一致하게 될 程度로 分子가 꼬이게 되는 自然的인 傾向을 극복하기 위해서는 어떤 힘이 필요하다는 점이다.

위에서 記述된 내용은 連鎖末端間의 平均거리가 0이라는 것을 뜻하는 것으로 解釋되어서는 안된다. 平均거리가 0인 이유로 해서 連鎖末端間의 間隔이 0이 되어야 한다는 것은 明白한 事이다. 勿論 連鎖末端은 通常적으로 서로 間에 一定한 距離를 가지고 있는 것이다. 即 平均座標값으로서 (0,0,0)이 되는 “다른쪽 末端”의 座標값을 平均하는 문제에 불과한 것이다. 이러한 複雜性을 피하자면 連鎖末端-末端間의 거리의 제곱 평균 제곱근을 고려하는 것이 좋다.

다수의 分子(q)에 있어서 j번째 分子의 末端-末端間 距離를 r<sub>j</sub>라 할 때 모든 分子의 末端-末端間 距離의 제곱 평균 제곱근은 다음과 같이 주어진다.

$$R = \sqrt{\left(\sum_{j=1}^q r_j^2\right)} / q \dots \dots \dots (3.1)$$

만일 j번째 分子가 각각의 vector a<sub>j</sub>가 되는 n개의 硬性結合을 가지고 있다면 다음과 같이 주어진다.

$$r_j = \sum_{i=1}^n a_i \dots \dots \dots (3.2)$$

만일 式(3.2)를 式(3.1)에 代入하면,

$$R^2 = \frac{1}{q} \left[ \sum_{j=1}^q \left( \sum_{i=1}^n a_i \right)^2 \right] \dots \dots \dots (3.3)$$

제일 안쪽 괄호안에 있는 合을 展開하면 다음과 같이 된다.

$$R^2 = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q (a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2 + a_1 \cdot a_2 + a_1 \cdot a_3 + \dots + a_{n-1} \cdot a_n),$$

위의 式에서 項의 型式은 a<sub>k</sub>·a<sub>l</sub> ≡ a<sub>k</sub>·a<sub>l</sub> cos θ 인데 θ는 a<sub>k</sub>와 a<sub>l</sub>사이의 角도이다.

a<sub>1</sub><sup>2</sup>=a<sub>2</sub><sup>2</sup>=a<sub>3</sub><sup>2</sup>=a<sub>n</sub><sup>2</sup>등과 같이 되므로 a<sub>1</sub><sup>2</sup>+a<sub>2</sub><sup>2</sup>+a<sub>3</sub><sup>2</sup>+...+a<sub>n</sub><sup>2</sup>인 項의 合은 na<sup>2</sup>이다.

따라서

$$R^2 = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q (na^2 + a_1 \cdot a_2 + a_1 \cdot a_3 + \dots + a_{n-1} \cdot a_n)$$

그런데 na<sup>2</sup>은 q개의 分子 各各의 경우에 대해서는 동일하므로 다음과 같이 된다.

$$R^2 = na^2 + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q (a_1 \cdot a_2 + a_1 \cdot a_3 + \dots + a_{n-1} \cdot a_n) \dots \dots \dots (3.4)$$

이 式은 완전무결한 일반式이다. 여기서 필요로 하는 것은 인접한 結合에 대한 한 結合의 projection에 關해 몇가지 假定을 해야 하는 것인데, 이러한 假定을 하므로서 R<sup>2</sup>값에 對한 타당성에 몇가지 制限을 할 수 있는 것이다.

여기서 使用된 한가지 보편적인 假定이나 모델은 두가지 結合이 동일한 確率을 가지고서 서로 間에 對해 어떠한 配向을 하고 있는지를 추정할 수 있는 자유로이 配向된 連鎖에 關한 것이다. 따라서 한 結合이 다른 結合에 對한 平均 projection은 0이 되고 a<sub>1</sub>·a<sub>2</sub> 또는 기타 다른 쌍에 對한 平均치는 0이 되므로 式(3.4)는 다음 式으로 된다.

$$R^2 = na^2 \dots \dots \dots (3.5)$$

완전히 伸張된 길이 na이므로 平均連鎖末端間거리 是 完全 伸張된 길이 의 1/√n이 된다. 即 길이 a에 있어서 10,000개의 結合을 가진 分子의 경우 平均連鎖末端間거리 是 불과 100a가 될 것이다. 다른 방식으로 생각해 보면 이것은 이러한 分子는 무질서하게 꼬인 구조로 부터 完全히 伸張된 구조로 伸張될 때 係數가 100만 크거나 伸張된다는 것이다.

實際의 重合體 分子에 自由配向連鎖分子를 適

用할 때 아래와 같이 두가지 異論이 提起된다.

1. 인접한 連鎖는 自由로이 어떤 위치를 차지하지 못한다. 예를 들자면 polymethylene에 있어서 結合의 valence angle은  $109.5^\circ$ 이다. 이 값을 式(3.4)에 代入하면(이때  $\cos \theta$ 는  $1/3$ 이 됨) 다음과 같은 結果로 된다.

$$R = 2na^2 \dots \dots \dots (3.6)$$

여러가지 다른 모델들이 開發되고 있기도 한데(Bueche, 1962)<sup>3)</sup> 이들 모델의 일반식은 다음과 같다:

$$R^2 = Zna^2 \dots \dots \dots (3.7)$$

위의 식에서 Z는 보통 1~10의 범위이다.

2. 實際로 두개의 原子는 同一한 장소에 存在할 수 없고 두개의 結合은 重첩될 수 없다. 단 일 連鎖에 있어서 overcrowding의 문제는 分子가 차지하는 domain의 주변에 대해서라기 보다는 오히려 分子의 重力中心주위에 대해서 크게 발생한다. 이런 문제가 발생하면 立體障壁로 인하여 立體障壁가 없을 때 豫測되는 것보다 分子가 R에 대한 큰 값을 가지는 경향이 있다는 설명이 된다(간혹 phantom chain이란 用語를 사용하여 立體障壁가 無視되는 model chain에 關하여 記述하기도 한다).

이들은 심각한 異論이겠으나 그래도 自由廻轉model은 廣範한 妥當性을 가지고 있는데 그 이유는 다음의 두가지에서 연유한다.

(가) 개개의 結合보다 重合體分子의 segment를 考慮하면 두개의 炭素-炭素結合이 10개의 原子만큼 떨어져 있으면 중간에 있는 結合의 相對的인 可撓性으로 인하여 이 炭素-炭素結合은 實際로 상호간에 대하여 어떤 projection을 취하게 된다는 것을 豫測할 수 있다. 따라서 a가 單一結合의 길이가 아니고 비꼬인 segment의 平均末端-末端길이를 나타내고 n은 連鎖中에 있는 이러한 segment의 수를 나타낸다면 式(3.5)를 적용할 수 있다.

따라서 實際로 길이가 긴 連鎖分子에 있어서는 다음과 같은 두가지 조건을 가정한 동일한

統計學的인 特性을 가진 相應하는 無秩序結合 連鎖모델(rjc model: random-jointed-chain model)을 상정할 수가 있다:

1. 實際分子와 가정된 rjc 모델의 未伸張平均 伸張길이  $R^2$ 는 같아야 한다.

2. 實際分子와 가정된 rjc 모델의 完全 伸張된 길이  $R_E$ 는 같아야 한다.

따라서 다음식(3.8) 및 (3.9)와 같은 관계가 성립되기 때문에

$$R^2 = na^2 \dots \dots \dots (3.8)$$

$$R_E = na \dots \dots \dots (3.9)$$

式(3.8) 및 (3.9)로부터 n과 a에 대하여 풀면 式(3.10) 및 (3.11)이 된다.

$$a = R^2/R_E \dots \dots \dots (3.10)$$

$$n = R_E^2/R^2 \dots \dots \dots (3.11)$$

原則的으로 等價不規則結合(equivalent random link)의 값인 a를 單一結合 또는 單量體의 反復單位의 길이와 쉽사리 비교할 수 있다. 等價不規則結合의 값을 여러가지 방법(Treloar, 1975)<sup>2)</sup>으로 구하고 있는데 이들 방법중에서 光學的非等方性法(optical anisotropy method)이 그 예이다(Morgan and Treloar, 1972)<sup>4)</sup>. 이 방법에 依하면 天然고무(cis-1,4-polyisoprene)에서는 a값이 1.73이고 구타퍼처(trans-1,4-polyisoprene)에서는 a값이 3.39인데 이 結果는 두가지 重合體사이에서의 物性差가 알려져 있는 視點에서 보면 特히 興味가 있는 것이다(고무학회지, 20(4), 281(1985)참조)

等價不規則結合에 關한 討論을 結論짓기 전에 여기서 언급해 뒤야 할 것은 式(3.6)을 導出하는데 사용된 自由廻轉하는 tetrahedral chain 모델과 같은 기타 여러가지 모델은 rjc 모델에 상응하는 것이라 할 수 있으며 다음과 같은 式으로 나타낼 수 있다.

$$a_r = \sqrt{6} \cdot a_t \dots \dots \dots (3.12)$$

위의 식에서  $a_r$ 은 rjc 모델의 等價不規則結合

이고  $a_1$ 는 自由廻轉하는 tetrahedral chain 모델의 實際結合이다.

(나) rjc 모델에 대한 의외의 廣範한 妥當性的 두번째 이유는 立體制限障碍(steric exclusion objection)는 各各의 連鎖 및 극도의 稀薄溶液에 대해서만 적용된다는 것이기 때문이다. 그러나 진한 溶液에 있어서나 인접한 連鎖에 依한 부피가 큰 立體障碍에 있어서도 가능하며 공간에 있는 어떤 요소는 다른 요소로 채워지는 것으로 볼 수 있다. 따라서 부피가 큰 重合體에서의  $R^2$ 가 이러한 인자로 인하여 증가되어야 한다는 억지적인 이유는 있을 수 없다. 立體制限障碍 역시 소위 "theta solvent"라고 하는 溶媒가 사용되는 극도의 稀薄溶液에 대해서는 적용이 되지 않는다. 그 이유는 이러한 溶媒에 있어서 溶媒는 連鎖에 대해서는 貧溶媒이므로 해서 内部連鎖사이의 반발과 排除가 균형을 이루고 있기 때문이다. 不規則하게 꼬인 連鎖의 末端-末端間길이의  $R^2$ 값과 그 제곱근, 제곱 평방 제곱근은 平均값에 가까운 어떤 값을 주는 각각의 단일값들이다. 어떤 일순간에서의 동일한 분자크기를 가진 상이한 連鎖 또는 상이한 순간에서의 連鎖 하나가 가지는  $R^2$ 의 크기는 각기 상이한데, 即 이러한 값들이 어떤 分布를 하고 있는 것이다.

만일 완전히 伸張된 길이가 다음과 같다면,

$$\begin{aligned} na &\gg x \\ &\gg y \\ &\gg z \end{aligned}$$

다음 식(3.13)과 같이 나타낼 수 있다(附錄 3A 참조).

$$P_{(x,y,z)} = (3/2\pi na^2)^{3/2} \exp[-(3/2na^2)(x^2 + y^2 + z^2)] \dots \dots \dots (3.13)$$

위의 식에서  $P_{(x,y,z)} dx dy dz$ 는 連鎖末端 하나가 座標原點에 있을 때 두번째 連鎖가  $dx dy dz$ 라는 요소중에 존재할 確率을 나타낸다. 이 量을 Fig 1에서와 같이  $x/R$ 의 함수로 나타낼 수 있는데  $y/R$  및  $z/R$ 에 대한 確率分布函數는

똑같은 形을 가진다.

이미 豫測한 바와 같이 두번째 連鎖末端에 대한 가장 確率인 큰 地點은 첫번째 連鎖末端에 대한 地點과 一致하고 있다(단, 여기서 地點이

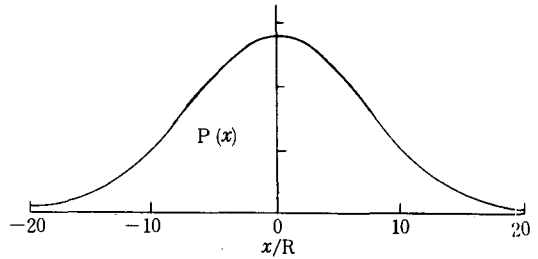


Fig. 1. 확률분포함수. 식 (3.13)을 일차원적으로 간소화한 것임. 한쪽 연쇄말단이 원점에 있고 나머지 한쪽 연쇄말단이  $dx dy dz$ 라는 요소에 있다면 이 요소의 가장 확률이 큰 위치는 원점임.

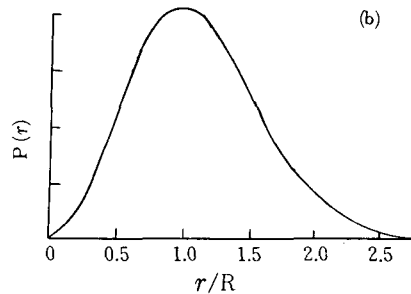
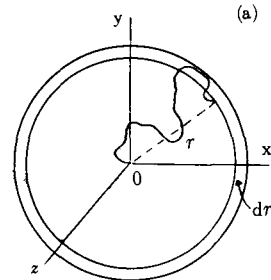


Fig. 2. 확률분포함수. 연쇄말단간 거리의 분포. (a) 한쪽 말단은 원점에 있고 나머지 한쪽 말단은 체적요소  $4\pi r^2 dr$ 에 있는 것을 나타낸 개략도면. (b) 한쪽 말단은 원점에 있고 나머지 한쪽 말단이 체적요소  $4\pi r^2 dr$ 에 있는 것을 나타낸 확률분포

란 말은 조그만 기본 체적  $dx dy dz$ 를 뜻한다). 그러나 원점에서는 이런 요소가 불과 하나뿐이지만 여러개의 요소가 원점으로 부터 어떤 거리  $r$ (여기서  $r \gg dx$  등)에 있기 때문에 두개의連鎖末端間의 가장 確率인 큰 거리는  $R$ 에 극히 가깝다.

連鎖末端間의 거리  $r$ 의 特殊한 分布函數는 式(3.13)을 極座標로 바꾸어 다음 식으로 만들어 주면된다. 이 경우에 있어서 두번째 末端의 確率은 體積要素  $4\pi r^2 dr$ 에서 알 수 있다.

$$4\pi r^2 P(r) dr = 4\pi r^2 (3/2 \pi n a^2)^{3/2} \exp[-(3r^2/2na^2)] dr \dots (3.14)$$

이 函數를 plot해 보면 Fig. 2와 같은데 보다 작은 下限值를 가진 分布에서 보편적으로 나타나는 바와 같이 다소 非對稱으로 되어 있다. 그러나 가장 確率인 큰 값은 連鎖間거리의 제곱 平均 제곱근에 극히 相應하지 않는다는 理由가 아니라 큰 값에 대해 特別한 加重值를 준다는 의미에서 어떤 경우에는 제곱 平均 제곱근은 代數平均보다 일반적으로 큰 값을 가지므로 해서 分布가 非對稱이 아니라면 mode와 一致하지 않는다는 이유에서 妥當性이 부여된다.

가장 確率인 큰 값의 크기는 式(3.14)를 微分해서 通常의인 방법으로 最大值를 求하면 되므로 그 結果는  $(2/3)^{1/2} R$ 이 된다.

### 3. 單一連鎖의 彈性

앞절에서의 分布를 이용해서 고무分子와 網目에 있어서의 stress-strain關係를 豫測하고자 試圖했다. 흔히 Gauss法이라는 方法에 따라 誘導된 式은 어떤 stress條件下에서는 合理的으로 맞지만 큰 引張變形과 剪斷變形의 경우에는 實驗 데이터에 잘 맞지 않는다. 이런 이유로 해서 Gauss方法에서 얻은 結果를 簡素化한 逆朗제방 函數(inverse Langevin function)을 包含하는 式이 나타나게 된 것이다.

應力이 없을 경우에 아무런 配向이나 方向性을 가지지 않고 길이가  $a$ 인 自由廻轉segment를

가진 單一連鎖에 대해 먼저 考慮해 보자. 引張力  $F$ 가  $x$ 方向으로 가해지고 特定한 segment가 그 vector  $a$ 와  $x$ 軸사이에서 각도  $\theta$ 를 가진다고 생각한다. 만일 segment가 potential energy를 가지지 않는다고 하면 이 segment가  $x$ 方向으로  $O$ 의 길이 成分을 가질 경우 위에 나온 segment의 potential energy는 다음 式으로 주어지게 된다.

$$E = -Fa \cos \theta \dots \dots \dots (3.15)$$

Boltzmann의 分布法則에 따라 하나의 segment가  $x$ 軸과 각도  $\theta$ 를 형성할 確率은 다음 式에 比例한다.

$$\exp(-E/kT)$$

위의 式에서  $k$ 는 Boltzmann常數이고  $T$ 는 絶對溫度이다.

고무狀態에서 segment는 계속해서 熱運動을 할 것이고  $x$ 成分의 平均値는 附錄 3B에 있는 바와 같이 다음 式으로 주어진다.

$$\langle a_x \rangle = \frac{\int_0^\pi (a \cos \theta) (2\pi a^2 \sin \theta d\theta) \exp[Fa \cos \theta/kT]}{\int_0^\pi (2\pi a^2 \sin \theta d\theta) \exp[Fa \cos \theta/kT]} \dots \dots \dots (3.16)$$

위의 式으로 부터 式(3.17)을 얻게된다.

$$\langle a_x \rangle = a [\coth(aF/kT) - (kT/aF)] \dots \dots \dots (3.17)$$

式(3.16)의 오른쪽에 있는 괄호속의 函數는 Langevin이 그의 理論에서 磁場內에서의 magnetic dipole의 크기라고 生覺한 것으로서 오늘날에 와서는 “Langevin函數”로 알려져 있는데 위의 기호를 사용하여 보통  $\mathcal{L}(aF/kT)$ 로 나타내고 있다.

$\langle a_x \rangle$ 의 平均  $x$ 成分을 가진  $n$ 개의 segment가 있다고 하면 連鎖末端間거리의 平均  $x$ 成分은 다음 式과 같다.

$$\langle r_x \rangle = na \mathcal{L}(aF/kT) \dots \dots \dots (3.18)$$

$y$ 方向과  $z$ 方向에 아무런 伸張이 걸리지 않기 때문에 이 結果는 다음 式으로 주어지는 바와 같은 實際의 連鎖末端間거리  $r$ 와 같다.

$$r = \sum_{j=1}^n r_j / n \dots\dots\dots(3.18a)$$

式(3.18)을 다시 정리하면 式(3.19)가 된다.

$$F = \frac{kT}{a} \mathcal{L}^*(r/na) \dots\dots\dots(3.19)$$

위의 식에서  $\mathcal{L}^*(r/na)$ 는 逆Langevin 函數이다. 이 式에 의하여 하나의 連鎖에 連鎖末端間 平均거리  $r$ 을 유지하는데 필요한 힘  $F$ 을 구하게 된다. 逆Langevin 函數를 數列로 나타내면 다음과 같다.

$$F = (kT/a) \{ (3) (r/na) + (9/5) (r/na)^3 + (297/175) (r/na)^5 + \dots \} \dots\dots\dots(3.20)$$

$r \ll na$ 인 경우에는 이 式은 보다 簡單한 Gauss 方法을 이용하여 式(3.21)로 된다.

$$F = (3kT/na^2) r \dots\dots\dots(3.21)$$

이 결과는 힘은 連鎖末端間 거리에 比例할 뿐만 아니라 온도에도 比例한다는 점에서 興味로운 것이다. 힘과 온도와의 관계로 부터 보다 높은 온도에서는 分子運動은 훨씬 격렬하기 때문

에 連鎖間整列은 더욱 어려워 진다는 것을 알 수 있다. 또한 여기서 주목해야 할 것은 分子의 길이( $na$ )가 길수록 連鎖間거리를  $r$ 까지 늘리는데 필요한 힘은 작아진다는 점이다.

式(3.19)은 式(3.20)보다 훨씬 정확성이 있지만 특히 伸張이 클 때는 완전한 것은 아니다. 그 이유는 等價不規則 結合概念을 導入한 rjc 모델에 근거를 둔 것이기 때문이다. 이런 이유가 妥當性을 가지자면  $n$ 은 커야만 한다. 지금 불분명한 것은 예컨대  $n$ 이 25나 100인 경우 어떤 error가 존재하게 되겠는가? 하는 것이다. 1946년 Treloar<sup>16)</sup>가 정확한 分布函數를 誘導했지만 어떠한 統計的이거나 熱力學的인 論證을 하지 못했던 것인데 이러한 分布函數는 문제를 순전히 幾何學的인 것으로만 취급한 것이기 때문이다. 이 函數에 의하면 error는  $n=25$ 일 때는 극히 작았고  $n=100$ 일 때는 무시할 수 있을 정도의 것이었다. 架橋結合된 天然고무에 있어서  $n$ 은 50~100의 범위일 수 있기 때문에 逆Langevin 函數를 계속해서 사용할 수 있는 妥當性이 있다고 볼 수 있다.