

## 고무용 술어강좌 (제5회)

### Rheology ( I )

李 賢 五\*

#### 1. Rheology의 定義

물질의 변형 및 유동을 취급하는 일분과이며 E.C. Bingham(1929)이 처음으로 붙인 명칭이다. 그리고 유동학이라고도 번역하고 있다. Rheology는 이와같이 넓게 정의를 내리면 관여하는 변형은 탄성변형 점성유동, 소성유동의 어느것에도 해당이 되며 다시 이것을 Combination시킨 것이라 생각되는 점탄성, 소탄성변형과 같은 변형도 좋다. 또한 대상으로 하는 물질도 어느 것이라고 하여도 좋다.

그러나 현재에는 탄성체론이나 유동역학 등이 취급되지 않는 점탄성변형이나 비-뉴턴유동이 주요한 연구 과제이다.

한편 대상이 되는 물질도 금속, 토암석, Ceramic, 목재, 식품, 분산제 생체등 극히 다양하게 存在하고 있으나 고분자물질이 압도적으로 많다.

그 이유의 하나는 고분자물질이 전형적인 점탄성체이며 그의 용액, 용융물은 현저한 비-뉴턴 유동을 나타내는 것이기 때문이다.

고분자의 Rheology적 성질은 섬유, 방사時 고무 또는 Plastic의 성형공정 등에 있어서 가공성을 지배하는 것뿐만 아니라 최종제품의 성능, 나아가서는 용도를 결정하는 제일 중요한 인자의 하나이다. 이것이 고분자의 Rheology에 성행되고 있는 다른 하나의 이유이다. 또한 고분자의 Rheology적 성질은 실험의 Time scale이나 온도만이 아니고 분자량과 그의 분포, 가지수, 농도 등에도 강하게 영향되고 있으나 이것은 다른

물질에서는 볼 수 없는 특징이다. 元來 Rheology에는 응력-변형-시간의 관계를 알고 이것을 분자론 또는 구조론적으로 해석한다는 목적이 있으나 최근에 이르러서는 응력과 변형 이외에 넓은 의미에서의 광학량(복굴절, 적외색성, X선 회절등)을 시간(또는 주파수)의 함수로서 동시에 측정하는데 따라 변형기구의 해명에 중요한 역할을 하는 새로운 방법이 개척되고 있다. 소위 유동광학(Rheo-optics)이 그것이며 특히 결정성고분자에 대하여 유력한 것이다.

다시말하면 고분자물질인 고무, plastic, 또는 섬유 등은 모두 고분자물질의 화학적 성질보다는 물리적 성질에 의하여 결정된다. 즉 사용목적에 충분히 견딜 정도의 강도를 가지고 있다거나 충격을 加하였을 때에 파손되지 않는다든지 또는 성형할 때에 展性이 좋아서 성형이 잘된다든지 하는 성질에 의하여 결정된다.

이와같은 다종다양의 성질을 가진 고분자물질에 대하여 그 불성을 어떤 공통된 방법으로 통일하여 취급하는 학문을 Rheology라고 말한다.

Rheology란 물질의 유동(流動)과 변형의 과학이라고 말할 수 있으며 유동과 탄성의 변화 및 그 중간상태 등을 통털어서 해석하는 것이 Rheology이다.

고분자물질은 액체인 점성유동과 강체의 성질인 탄성변형의 두가지 성질을 겸하고 있다.

물론 이 성질중에서 어느하나가 더 크게 나타나는 경우도 있지만 이것은 고분자의 종류나 그때의 온도나 압력에 따라 다르다. 예를 들면 저온에서는 탄성부분이 더 많으며 고온에서는 유동의 성질이 더 큰것이다. 이러한 현상과 물질의 구조와의 관계를 명확히 하는 것

은 Colloid학, 고분자학 물성론의 입장에서도 대단히 중요한 문제이며 Rheology는 이들 여러분야의 경계영역이라고 생각된다.

또 취급되는 재료는 대개 일상적 공업적으로 중요한 것이므로 응용면에 있어서도 앞으로의 발전이 기대되는 분야이다. 또 생체 속에 있는 세포액 혈액 등의 역학적 거동은 당연히 Rheology의 연구대상으로 되는 것이다. 특히 생체물질에 관해서는 생물 Rheology(Bio-rheology)의 分野가 따로 되어 있다.

## 2. 변형의 종류

어떠한 물체라도 힘(압축, 인장, Tortion 등의 외력을 말함)을 가하면 변형(눈에 보이지 않을 경우도 있다) 한다고 생각해도 좋으나 이 변형에 대하여 자세히 조사하여 보자.

지금 여기에 한개의 철막대기가 있다고 하고 이것에 인장력을 가하였다고 하자. 일반적으로 생각하면 이 철막대기는 약간 늘어났다가 더힘을 강하게 하면 더욱 늘어나서 파괴된다. 이때의 strength를 ultimate strength(극한강도)라고 한다. 그런데 약간 늘어날 때 힘을 없애면 막대기는 원길로 돌아가고 크게 늘어날 때에는 원길까지 돌아가지 않음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 것은 압축하던지 꾸부릴때도 똑같이 인정할 수 있다. 그러나 같은 금속이라도 납(鉛)인 경우에는 원형상에 돌아가는 현상을 잘 볼 수 없다. 또한 고무의 경우에는 7~8배 이상 늘어나게 하여도 힘을 없애면 즉시 약간 수축하며 이것을 방치해 놓으면 시간이 경과함에 따라 조금씩 수축하여 원길이에 가까워질 경우도 있다. 그리고 고체의 변형의 기본형은 보통 다음과 같이 두가지로 대별할 수 있다.

1. 탄성변형(elastic deformation)
2. 소성변형(plastic deformation)

액체도 포함시켜 일반적으로는 다음과 같이 분류한다.

- ① 탄성변형
- ② 뉴톤(흐름)

viscous flow(점성유동)[항복점○]  
 plastic flow(소성유동)[항복점존재]  
 (소성변형과 같음)

①의 변형은 힘을 없애면 원형으로 돌아가는 변형이 힘을 가한 순간에 일어나는 것이다. ②의 변형은 外力을 제거하여도 원형으로 돌아가지 않는 것이다. 이 개념을 그림 1에서 나타내었다.

그리고 일반적으로 막대기를 탄성변형의 범위내에서 잡아당길때 ①의 변형과 시간과의 관계는 그림 2와 같다. 外力을 가한순간 늘어나는데 이 신장율은 시간에

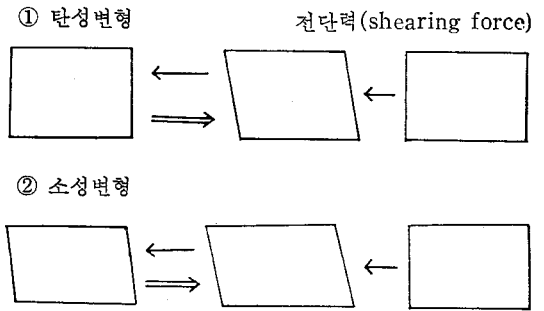
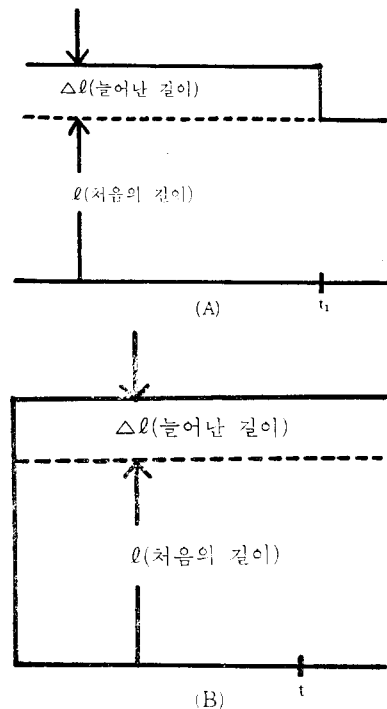


그림 1. 변형의 개념도

대해 변화하지 않고 일정하여 힘을 제거하면 순간적으로 원길로 돌아가는 것으로 표시되고 있다.



t: 힘을 제거시킬 때까지의 시간

그림 2 변형과 시간과의 관계도

이것에 대하여 물로 반죽한 점토와 같은 것은 탄성 변형은 될수 없고 변형의 대부분은 소성변형이므로 이와같은 막대기를 늘어나게 하였을 때에는 그림 2(B)와 같이 된다. 소성변형은 순간적으로 일어나지는 않으나 그림에서는 대단히 오랜시간이라고 생각한 것이다.

그러면 탄성변형에 대하여 생각하여 보면 원자와 원자의 간격이 넓게(혹은 좁게) 되면 각분자는 상대적인 위치와 이동을 일으키지 않는다고 생각하여도 좋다. 이미 기술한바와 같이 원자간에는 강한 결합력이 작용하고 있으나 이것은 거리의 자승에 역비례하므로 간격이 커지면 급격히 결합력이 약하게 되어 파괴된다.

반대로 압축하였을 경우에는 강한 척력(斥力)(가까워지게 못하는 힘)이 작용하기 때문에 원자간합이 좁아질 정도이며 고체나 액체의 압축에는 강력한 힘이 필요하다는 점부터 상상할 수 있다. 다시 말하면 결정과 같은 원자결합분자가 규칙정연하게 배열하고 있는 것은 각 원자가 그림 3과 같이 spring으로 연결되어 있는 것 같은 것이다. 그러므로 힘을 제거하면 각 원자는 안정된 위치로 돌아가게 되며 영구적인 변형은 일으키지 않는다.

다음 힘의 크기와(이 경우 하중으로 함) 변형의 정도에 대하여 생각하여 보자.

그러면 이 개념을 고분자 물질의 한 덩어리에 대하여

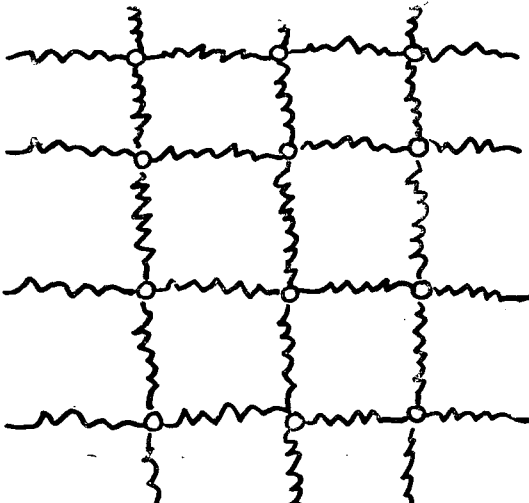


그림 3. 원자결합의 상상도

인장시키라든지 Tortion을 행한다든지 압축을 시킨다든지 하면 그 물체는 이들 외력에 따라 변형된다.

이때에 외력이 크면 클수록 변형이 커진다.

이 변형은 그 물체 전체의 모양에 관계되지만 분자론적으로 보면 여러가지 일이 일어나고 있다.

예를 들면 결정부분일것 같으면 결정의 섬유주기가 더 늘어나 있을 것이고 비결정 부분일 것 같으면 분자간의 힘이 약한 부분에서 분자간의 간격이 달라질 수도 있을 것이며 또 어떤 분자는 절단되기도 한다.

이와같은 현상은 외력이 작용하는 방향, 크기, 고분자의 구조, 분자간의 힘에 따라 상당히 차가 있다.

이 변형에는 두가지가 있다. 그 하나가 탄성변형이고 다른 하나가 소성변형 또는 유동 소성유동이라 하며 이와같은 성질을 소성이라 한다.

즉 환원하면 탄성변형은 외력에 비례하여 순간적으로 변형하고 외력을 제거하면 순간적으로 처음 모양으로 되돌아가는 것이다.

그리고 또 하나는 외력을 제거하여도 변형이 남는 것인데 이를 소성변형이라 한다.

이제 고체를 구성하고 있는 입자에 관하여 생각해 보기로 한다.

이 입자는 외력이 가해지지 않은 상태에서는 입자 상호간에 작용하는 반발력과 인력의 크기에 의해서 정해지는 최소 potential energy 위치에 존재하고 있게 된다. 이 입자에 외력이 작용하여 변위 즉 스트레인이 일어나면 potential energy는 증대하고 stress가 생기게 되며 strain이 증대함에 따라 stress도 커지고 가해진 외력과 같아지면 평형상태가 된다.

외력을 제거하면 입자는 potential energy의 최소 위치로 되돌아가고 stress가 소실된다. 예를들면 입자는 산꼭짜기에 존재하는 셈이 되고 외력에 의하여 산중턱에 까지 떠밀려 올라간 것과 같다.

따라서 외력을 제거하면 처음의 골짜기의 위치에 돌아온다.

더우기 입자는 정지해 있는 것이 아니고 격렬한 열운동을 하고 있으며 이 운동은 일정하지 않고 Maxwell-Boltzmann의 energy 분포의 법칙에 따라 변화되고 있다.

이와같은 산중턱까지 떠밀려 올라간 입자는 열운동 energy가 어떤 순간에 몸이 커졌을 때에는 산꼭대기를 넘어 이웃 골짜기로 떨어지는 경우도 있게 된다.

즉 입자는 그의 안정위치에 이동해 가버리는 격이 된다.

이와같은 일이 외력의 영향으로 통계적으로 한 방향으로 계속해서 일어나게 되면 물체를 구성하고 있는 입자의 상대적인 위치의 이동 즉 소성변형(유동에 의한 비가역적인 변형)이 일어나고 stress는 감소해 간다.

이때에 외력이 일정하면 계속해서 유동이 일어나고 stress가 감소함에 따라 외력을 약화시키면 유동은 중지된다.

어떠한 고체에 외력(인장, 압축, 전단)을 가하여 줄 때에는 일반적으로 고체는 변형하게 된다.

예로서 늘어 펼친 경우는 물체는 늘어나게 되고 더 큰 외력을 작용시키면 나중에는 절단되어 버린다.

### 3. Rheology의 종류

일반적으로 고분자물질에 물성의 변화가 생길 경우, 이에 대응하는 물질내부의 화학구조의 변화는 대별하여 일차결합(공유결합, 이온결합, 금속결합 등과 같은 강력한 화학결합)의 생성, 소멸 등에 근거를 둔 경우와 이차결합(수소결합, Van der waals 결합)의 생성, 소멸에 근거를 둔 경우로 구분할 수 있다.

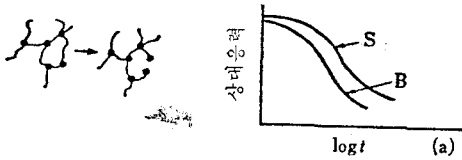
전자의 일차결합의 변화에 근거를 두고 나타나는 물성의 변화를 연구하는 분야를 편이상 화학 Rheology 라고 부르고 후자의 이차결합의 변화에 근거를 두고 나

타나는 물성의 변화를 연구하는 분야를 물리 Rheology 라고 말한다.

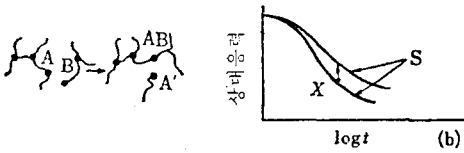
즉 고분자를 포함하는 일반물질의 물성변화의 하나인 응력완화(stress relaxation)에 관하여 그의 발생원인 분자구조의 변화기구는 그림 4와 같이 분류하여 설명하고 있다.

(1) 화학반응에 의한 것

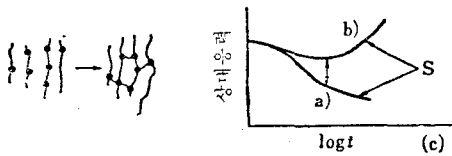
ㄱ) 절단부분



ㄴ) 교환반응



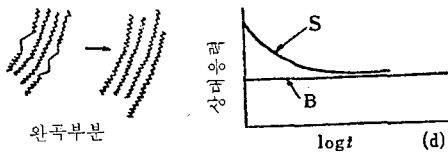
ㄷ) 가교반응



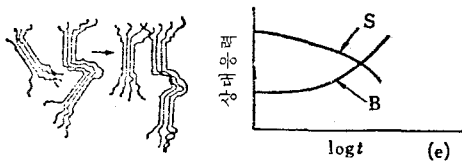
a) 연속방법 (continuov)

b) 불연속방법 (intermittent)

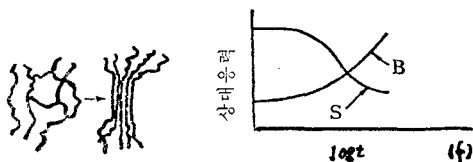
(2) 결정부분의 분자완곡으로 부터의 해방에 의한 것



(3) 결정부분의 배열화에 의한 것



(4) 비결정부분의 결정화에 의한 것



(5) 점성흐름 또는 확산에 의한 것

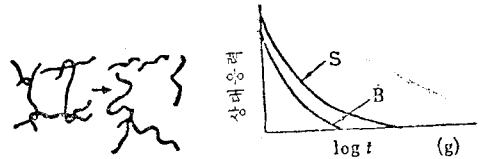


그림4. 응력완화기구와 분자구조의 변화

단 S응력(stress) B 복굴절(birefringence) 그림 4에 있어서 1. ㄱ)에서는 고분자쇄의 일차결합의 절단반응이 일어나고 그 반응만을 근거로하여 생성되는 완화현상의 형태 즉 응력변화와 시간과의 관계를 그림 4(a)와 같이 나타낼 수 있다.

다음... RSxRSyRT의 형태로서 나타나는 바와 같은 화학구조를 가지는 polysuephide rubber와 같은 경우는 R은 탄화수소잔기, Sx는 Mono-, di-, tri-, tetra sulphidechain, T는 일반적으로 -SH, 또는 -SNa와 같은 말단(Chain) Tobolosky 연구진에 의하여 발견된 고분자쇄간의 교환반응이 생성되고 이에 의한 완화기구는 같은 그림 4의 1. ㄴ)에 나타나고 그림 4(a)와 같은 형태의 완화현상을 나타낸다. 한편 복굴절의 변화도 또한 ㄱ) 및 ㄴ)과 함께 완화곡선과 같이 저하의 경향을 나타내고 있다.

이상의 그림 4의 (1)의 경우는 어느 것이나 분자구조 중에 있어서 일차결합의 변화(절단, 생성)가 생성되므로 이 경우는 화학 Rheology로 볼 수 있다.

다음에 (2)와 같이 고분자의 결정부분중 완곡된 부분이 회복될 경우도 완화가 생성되나 이 경우는 당연히 분자구조의 micro적 변화는 없으므로 복굴절도 변화하지 않는다. 이러한 양상은 그림 4(d)로 부터 명백한 것이나 (3) 및 (4)의 경우와 같이 비결정부분이 결정화되고 다시 결정부분이 배열화되는 경우 어느 것이나 고분자물질중의 이방성이 증대되므로 완화현상이 생기며 복굴절의 값도 증대되어 가는 것이다. 이러한 결과는 각각 그림 4 (e),(f)에 나타난다. (5)는 분자의 흐름(점성유동) 또는 확산에 근거를 둔 완화이다.

또한 그림 4(g)과 같이 되고 이 경우는 복굴절도 점차 시간과 함께 감소되어지는 것이다.

이상 (2)로부터 (5)까지의 물성의 변화는 물론 말할 필요조차 없이 물리 Rheology이다.

3.1 물리변화에 의한 점탄성

3.1.1 락합결합의 구조와 물성

일반적으로 고분자물질의 가교결합의 본질을 검토하면 그의 기구는 두가지로 대별할 수 있다. 그 하나는 일차결합에 의한 것이고 다른 하나는 이차결합으로 되어 있다.

예를 들면 열경화성수지(요소수지, 멜라민수지, 열경화성 acryl resin 등)은 일차결합에 근거를 둔 가교고분자이나 Nylon, cellulose, 명주, fibroin 섬유 등의 쇠상고분자는 이차결합에 근거를 둔 가교고분자로 생각된다.

이러한 이차결합이 상당히 강한 결합인 경우는 용매에 易溶性이며 물성실험에서는 마치 가교고분자와 같은 거동을 나타내고 있다. 이러한 예로서는 요소기를 가지는 urethane 탄성체 및 고분자량의 Polydimethylsiloxane 등이 있다.

저분자물성의 특성으로서는 기, 액, 고삼상의 존재를 들면 이에 대비할 수 있는 고분자물성의 특징은 이차전이점, Tg의 존재를 들 수 있는 것과 같이 저분자의 경우 이차결합으로서 일반적으로 존재하는 van der Waals의 힘, 수소결합력에 대비할 수 있는 고분자물성의 특징으로서 새로운 이차결합이다.

락합력의 새로운 존재를 지적할 수 있다. 그러나 락합결합력의 본질적 해명은 아직 미해결 문제이며 만일 이것이 성공하면 고분자물성의 태반은 이해할 수 있는 것도 근언할 수 있는 연유이다. 이제 락합결합을 model로 나타내면 그림 5와 같다.

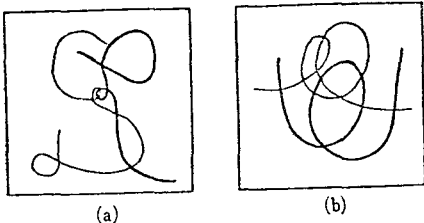


그림 5. 락합결합 기구

이와같은 락합결합력에 영향을 미치는 인자로서 아래와 같은 요소가 생각된다.

1. 분자쇄의 기회
2. 분자의 형상(비분자응집 Energy의 대소)
3. 분자의 양식(입체규칙성, 측쇄, graft 분자등)
4.  $\mu$ 값(용액의 경우)
5. 극성기
6. 전단력
7. 온도 등이다.

### 3.1.2 전형적고분자의 Rheology적 성질

고분자물질의 가교결합이 강력한 일차결합으로 부터 시작하여 약한 이차결합에 이르기까지 각종이 있다.

이러한 각종 결합력이 다른 가교고분자 및 가교가 없는 고분자 등의 물리 Rheology를 비교검토한 결과에 대하여 설명하고자 한다.

Ferry는 극히 특징있는 구조를 가지는 고분자의 종류를 7개의 전형적인 type로 구분하였다. 최초의 4개 (1)~(4)는 가교(일차결합)가 없는 고분자이다.

(1) 저분자량의 무정형고분자를 나타내기 위하여 중량평균분자량 11,000의 polyisobutylene을 선택하였다.

이분자는 주쇄의 탄소원자에 하나 걸러 2개의 methyl기가 들어있다. methyl기의 자유회전에의 장해 potential 및 각각의 분자와 많은 인접분자와 락합에 의한 속박을 제외하고는 자유로히 굴곡할 수 있는 것이다 중합도 200과 같은 짧은 분자에서는 인접분자의 효과는 운동하고 있는 짧은 segment가 생성하는 마찰력만으로 표현할 수 있다.

(2) 고분자량의 무정형고분자를 나타내기 위하여 중량평균분자량 300,000의 분별 폴리식초산비닐을 선택하였다.

많은 고분자는 Mc 이상에서는 인접분자의 효과는 마찰력만으로 나타낼 수 없다.

즉 락합 coupling의 영향이 들어 있다. 이에 의하여 분자의 재배치는 현저히 늦어지고 있다.

(3) 긴 측쇄를 가지는 고분자량의 무정형고분자를 나타내기 위하여 중량평균 분자량 3,620,000의 polyacrylic acid n-octyl 분별시료를 사용하였다.

이 분자에서 2개의 주쇄원자도된 單位體 단위가 어느 것이나 이 분자량의 거의 3/4에도 상당하는 굴곡되기 쉬운 측쇄 ester기를 가지고 있다.

(4) Glass 전이온도이하의 고분자량의 무정형고분자를 설명하기 위하여 polymethylmethacrylate를 선택하였다.

이 경우 Tg(약 100°C) 보다도 펍 낮은 온도에서 물성의 측정을 행하고 있다. 이 점에서 주쇄의 배위가 현저히 동결되어 있는 상태이다.

(5) 약간가교시킨 무정형고분자를 나타내기 위하여 황 및 加黃촉진제로서 약간 加黃시킨 천연고무를 선택하였다. 이 분자구조는 가교점간의 평균분자량이 약4,000의 상당히 굴곡되기 쉬운 선상분자에 의한 網狀구조이다.

(6) 엷은 가교 gel을 설명하기 위하여 PVC의 Dimethyltolene 10% gel을 선택하였다.

그의 분자구조는 (5)와 유사하나 가교가 화학결합 대신 어찌면 미결정이며 당상고분자쇄는 대단히 낮은 분자량의 용매분자 중에 산재하여 있는 점이 다른 것이다. 가교간의 평균분자량도 또한 (5) 보다는 큰 것이다.

(7) 고결정성고분자를 설명하기 위하여 실온에서 0.965g/cc의 밀도를 가지는 높은 결정화도의 직쇄상 폴리에틸렌을 선택하였다. 본 고분자는 보통 분자쇄자신이 그중에 판통되어 있는 미결정의 모임으로 되어있다. 그리고 미결정 사이에는 극히 짧은 segment만이 무정형으로 존재하고 있다고 생각된다. 각 미결정은 많

은 가교로서 되어 있으며 많은 짧은 무정형고분자는 치밀하게 가교된 網狀構造이며 그 결과 분자쇄는 미결정간에 동결되어 있는 상태이다.

### 3.1.3 비정성고분자의 Rheology

상술한 고분자 (1)~(7)까지의 점탄성을 검토하면 각각의 특징을 발휘한 거동을 취하는 것으로 나타나나 a)로부터 e)까지의 물성을 통하여 결정성고분자상(glass)을 포함)와 무정형고분자(가교의 유무와 함께)와의 사이에는 현저한 차이가 있는 것을 관찰할 수가 있다.

크리이프 콘플라이언스, 완화탄성률, 동적저장탄성률, 동적 손실탄성률을 통하여 곡선에의 급격한 상승 또는 저하가 전자 (4) 및 (7)에서는 전혀 보이지 않고 손실점점의 경우도 양자의 차는 명백한 것이다. 여기에 있어서 고분자물질의 점탄성거동을 기초적인 입장에서 연구할 때에는 무정형고분자와 결정성고분자의 양자로 대별하여 論할 필요가 있다.

전자의 무정형고분자에 관하여 근년에 환산변수법을 비롯하여 보편적인 약간의 법칙이 발견되어 이러한 방면의 Rheology는 비약적으로 진보발달하여 급일에 이른 것이다.

### 3.1.4 결정성고분자의 Rheology

이상에서 명백하게 들어난 바와 같이 무정형 고분자에서 여러가지의 법칙이 완비되어 있고 극히 체계화된 Rheology 분야가 확립되고 있다.

한쪽 결정성고분자의 Rheology 분야에 있어서 분자구조의 이면적성격(결정부분과 비결정부분) 때문에 나타나는 점탄성거동이 대단히 복잡하게 되는 것이다. 그러나 섬유 및 plastic의 약간은 어느것이나 결정성 고분자이다.

실용적 문제해결을 위하여도 결정성의 고분자의 Rheology가 급후 더욱더 진전되기를 갈구하는 바이다.

이와같은 전지에서 결정성고분자의 Rheology적 성질에 대하여 질서있는 연구가 되기 위하여 적어도 본 고분자를 다음 4가지로 분류할 필요가 있을 것이다.

(1) 대단히 적은 결정화도를 가지는것 5% 이하 혹은 최고 10%까지의 결정화도를 가지고 대단히 微細한 결정영역을 가지는 것.

이 경우 구체적인 예로서 고도의 가소화된 polyvinylchloride, gelatine의 gel상 물질 탄성 polyamide등을 들수 있다. 탄성 polyamide는 amino기의 수소를 methyl기에 부분치환하고 adipic acid sebacic acid와 hexamethylene diamine과의 혼합에 의한 amide기의 정연한 배열이 허트러침에 의하여 얻어지는 고분자이다.

(2) 결정화도가 중정도의 것

결정화도 50% 정도의 것을 말하며 대단히 적절한 예

는 저밀도 polyethylene이다.

(3) 결정화도가 고도의 것

결정화도가 90%까지의 것. 적당한 예는 새로운 선상 polyethylene(고밀도)이다.

(4) 대단히 결정화도가 높은것

대단히 입체규칙성이 좋은 것이다. 약간의 새로운 고분자 물질이 이 부류에 들어간다.

(1)의 구분이 되는 고분자는 결정부가 가교의 역할을 하며 마치 낮은 가교결합을 한 비정고분자와 같은 거동을 한다.

이와같은 가교결합은 시간의 경과에 대하여 안정하나 온도에는 불안정한 것이다.

즉 용점에 가까워지면 이와같은 가교부에 상당하는 결정부분은 점차로 감소하고 Tm(결정용점) 즉 연화 온도에서 완전히 소실된다. 또한 (1)의 고분자의 전이 영역은 온도 scale에서 그래프를 그리면 대단히 확대되고 있다.

(2), (3)의 고분자는 Tg 및 Tm간의 영역을 통하여 높은 탄성률을 나타낸 이외에는 (1)과 대차가 없다.

단적으로 말하면 이 영역에서 (1)은 대부분이 고무상, (2)는 가죽상, (3)은 굳은 상태이다.

(1)과 (2)는 양호한 내충격강도를 가지고 있으나 (3)은 때로는 결정부가 대단히 크게 결정성장의 온도 범위 내에서 응력하에 방향되면 취약성을 나타내게 되는 것이다.

## 3.2 화학변화에 의한 점탄성

이상의 물리적 변화에 의한 점탄성에 대하여 일차결합의 생성 소멸에 근거를 둔 점탄성에 대하여 說明하였다.

일반적으로 고분자의 일차결합의 생성소멸기구를 대별하며 그림 4에 나타낸 바와 같고 다음 세가지로 구분된다.

- 1) 절단기구
- 2) 교환반응기구
- 3) 가교반응기구

등이다.

이것을 다시 分類하면 1)의 절단기구는

- a) 주쇄절단
- b) 가교분자절단
- c) 가교근방분자절단

등의 세가지로 구분된다.

c)의 경우는 가교분자의 종류에 따라 다르나 주쇄분자의 가교점 근방에서는 가교점의 분자의 전자밀도의 영향때문에 주쇄 분자 자신의 절대기구는 일반적으로 크게 달라지기 때문이다.

그렇기 때문에 가교고분자물질의 절단기구는 상기한

바와 같이 대별하여 구별하여 구분할 수 있다.

화학적 변화에 의한 점탄성을 측정하는 조건으로서 는 일반적으로 고상-기상계가 잘 사용된다.

즉 시료를 공기중 또는 기타 활성기체 혹은 불활성 기체중에 노출시키는 것이다.

이와같은 실험에 의하여 공기중에 산소, 과산화물, 특수한 활성 gas 수증기 등의 영향과 방사선을 외부로부터 쏘이므로 가시광선, 자외선,  $\gamma$ 선등 고체시료의 화학적점탄성에 미치는 효과를 검토할 수 있다.

다음에 최근 약간 행해지고 있는 것은 고상-액상계의 반응이다.

즉 양모 및 모발 gelatine 구조의 각종의 시약중에서 측정 식초산섬유소의 gel화 반응에 대한 연구 di nitrile A 섬유 dimethyl formamide 수용액중에서 측정 및 최근 도료계에 주목되고 있는 열경화성 acryl resin의 끓는 물 속에서의 연구 등이 있다. 가까운 장래에는 액상-액상계, 액상-기상계 등에 관하여서도 화학 Rheology가 적용될 수 있는 날이 올지도 모르겠다.

### 3.3 물리, 화학 양변화가 동시가 생기는 때의 점탄성

물리변화만에 근거를 둔 점탄성과 화학변화만에 근거를 둔 점탄성의 경우에 하여는 전술한 바와 같으나 고온 공기중에 있어서 고분자의 점탄성은 일반적으로 양변화를 포함하는 경우가 많다.

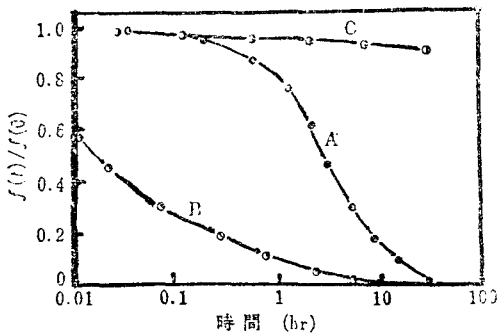


그림 6. 加黄(C) 미加黄천연고무(B) 및 Polysulfide rubber(A)의 상온부근에 있어서 화학완화(35°C 5% 신장율)

예로서 그림 6은 B: 무가황 C: 가황천연고무 및 A: polysulfide rubber의 상온부근에 있어서의 응력완화 곡선을 나타내나 A시료에서 교환반응만의 근거를 둔 전형적인 Maxwell 곡선을 그리고 있다. 또 C 시료는 가교고분자이기 때문에 거의 완화곡선은 저하를 나타내고 있으나 또한 약간 저하하는 물리완화에 근거를

둔 것으로 생각되는 것이다.

B시료의 저하는 100% 물리적 유동이라고 생각된다.

100°C와 같은 고온에서는 B시료는 순간유동으로 저하되기 때문에 그림 7에서는 제외한다.

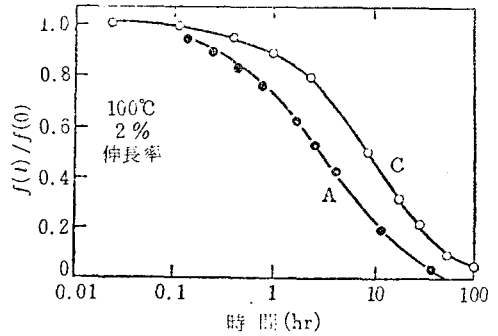


그림 7. 가황천연고무 및 polysulfide rubber의 고온에 있어서의 화학완화의 비교

C시료는 활발한 화학변화때문에 근사적 Maxwell형 완화곡선을 나타낸다.

Bell 및 Tiller의 최근의 연구결과에 의하면 천연고무와 cis-1,4-polybutadiene(BR)을 blend시킨 과산화물 加黄고무(50/50)에 있어서 상온 20°C에서 그림 8과 같이 어느 경우도 물리변화에 의한 완화감소를 나타내고 있으나 한편 천연고무 부타디엔 고무 및 그들의 3차와 함께 80°C에서 또한 물리적유동을 나타내고 있다. 이것은 그림 9에 나타나고 있다.

또한 80°C의 응력완화실험에 있어서 상기 시료중에 모든 항산화제(2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-Butylphenol)가 함유되어 있으며 화학완화의 영향은 적어도 그의 초기단계에서는 거의없는 상태가 되고 있는 것이다. 그의 증거로서 이러한 시료에 대하여  $f(t)/f(0) - \log t$ 의 관계를 도시하면 초기단계에서 직선관계를 얻는 것이 명백한 사실이다.

또한 村上, 中村 등의 최근 부타디엔 고무의 경우의 실험결과에 있어서도 같은 경향이 보인다. 즉 그림 10 및 그림 11은 2종의 부타디엔고무의 고온하에 있어서 응력완화곡선이나 그림에서 명백한 것과 같은 최초의 단계에서 직선에서 벗어나서 그 근방이 물리적변화가 일어나는 곳이라고 생각된다.

### 참 고 문 헌

- 1) R.S. Stein, A.V. Tobolsky: Tex. Res. J., 18 201 (1948)
- 2) M.D. Stern A.V. Tobolsky: J. Chem. Phys., 14, 93 (1946); M. Mochulsky, A.V. Tobolsky: Ind. Eng. Chem. 40, 2155 (1948)
- 3) D.J. Plazek, W. Pannhauser, J.D. Ferry: J. C. oll-Oid Sci. 16, 101 (1961)

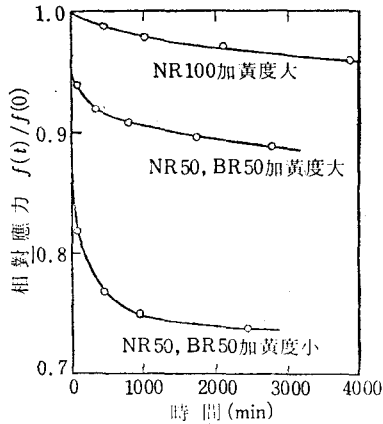


그림 8. DPO 가황천연고무 Butadiene 혼합물의 물리  
완화곡선 (20°C)

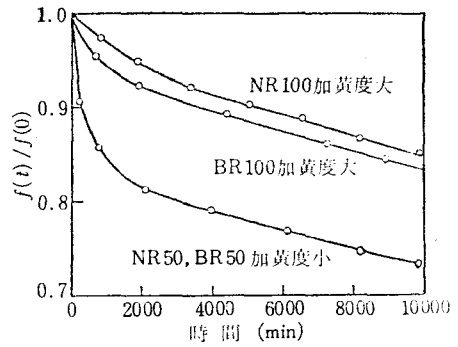


그림 9. DPO가황천연고무-Butadiene 고무혼합물(0.2  
% 황산화제를 포함)의 응력완화곡선 (80°C)

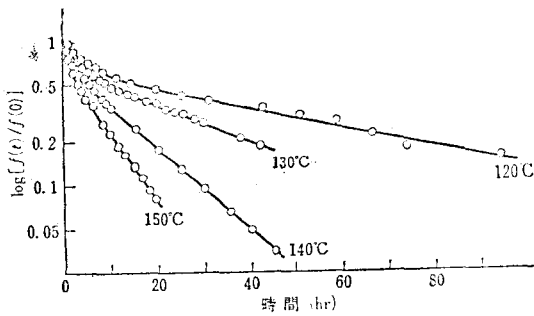


그림 10. 추출정제 cis 4에 대한  $\log[f(t)/f(0)]$ 대 시간  
과의 관계

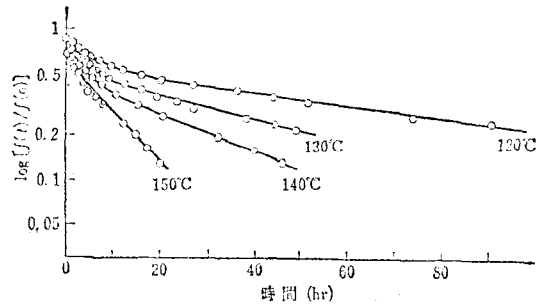


그림 11. 추출정제 Ameripol CB에 대하여  $\log[f(t)/f(0)]$   
대 시간과의 관계

- 4) J.D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley, p.16 (1960)
- 5) S.M. Katz A.V. Tobolsky: Tex. Res. J. 20, 87 (1950) E.T. Kubuet al: Tex. Res. J. 22, 765 (1952) : Tex. Res. J., 22, 778 (1952) : Tex. Res. J. 24, 659 (1954)
- 6) H.E. Jass, L.S. Fosdick: Tex. Res. J., 25, 343 (1955)
- 7) 寺島殿: "高分子物質の光粘弾性"(1956) R.H. McM-

- ickle, E.T. Kubu: J. APPL Phys. 26, 832 (1955)
- 8) 東村榮之助 箱崎順: 未發表
- 9) 神戸博太郎 村上謙吉: 應用レゾロジー 日刊工業新聞社 p.67 (1963)
- 10) C.L. Bell, R. Tiller: J. Appl. Polymer Sci. 9, 3091 (1965)
- 11) 村上謙吉 草野孝衛 中村茂夫 木瀬秀夫 小野勝道: 材料, 15, 312 (1966) : 工化 70, 188 (1967)