

고무탄성에 영향을 미치는 사슬 얽힘 효과에 대한 통계역학적 고찰

박상보, 이태홍

부경대학교 공과대학 응용화학공학부

(2003년 1월 10일 접수, 2003년 2월 3일 최종본 접수)

The Statistical Mechanics of the Rubber Elasticity which is Affected by the Entanglement Effects

Tae-Hong Lee, Sang-bo Park

Dept. of applied chemical engineering, Pukyong National University

(Received 10 January 2003, in final form 3 February 2003)

Abstract

The entanglement effects were described by means of holes through which the network chain must pass. Inhomogeneous entanglement effects were related to the hole distributions on the surface and in the center of spheres in the network chains. It was assumed that holes were subjected to the affine deformation and the network chains were gaussian distribution. The results of this model calculation was compared with the compression-extension experimental data of PDMS (polydimethyl siloxane) rubber, and then hole's relative position was known to be in the center of two adjacent holes.

1. 서론

고무탄성체의 탄성에 대한 고전적 분자이론에는 두 종류의 망상구조 모델이 있다. 아핀 망상구조 (affine network) 모델¹⁾과 판톰 망상구조 (phantom network) 모델²⁾이 그것이다. 아핀 망상구조 모델은 망상구조내의 가교점이 탄성체의 거시적 변형에 대

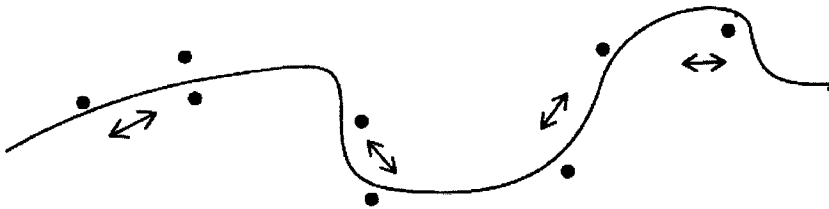
해 같이 움직이는 모델이며, 판톰 망상구조 모델은 사슬의 양단에 있는 두 가교점을 연결하는 벡터가 시간에 대한 평균거리와 그로부터의 요동 (편차) 의 합으로 나타나게 되어 요동이 고무탄성체에 어떠한 영향을 미치게 되는가를 다루는 모델이다. 그러나, 이들 모델들은 망상구조내에 존재하는 사슬 얽힘 (entanglement)³⁾ 이 고무탄성체의 탄성에 어떠한 영향을 미치는가 하는 것은 고려하지 않았다. 사슬 얽힘의 영향을 고려한 고급 분자이론으로서, 위상 (topology) 의 불변성을 유지하는 관점에서 다룬 Edward 등의 모델,⁴⁾ 사슬 얽힘의 영향을 tube로 보고 이 tube 내에서만 사슬들이 자유롭게 이동할 수 있다는 Gaylord 모델⁵⁾ 등이 대표적이다. 지금까지 다루어진 모델들은 사슬 얽힘의 영향을 여러 구속조건으로 수식화하여 사슬 분포에 결합시켰으나, 사슬 얽힘이 사슬 전반에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는지, 아니면 균일하지 않게 분포되어있는지에 관해서는 명확하게 밝혀지지 않았다. 본 연구에서는, 사슬 얽힘이 사슬 전체에 불균일하게 분포되었을 때 사슬 얽힘의 상대적 위치가 고무탄성체의 탄성에 어떠한 영향을 미치게 되는가를 밝히는 데 그 목적을 두었다.

2. 사슬 얽힘이 있는 고분자탄성체의 모델

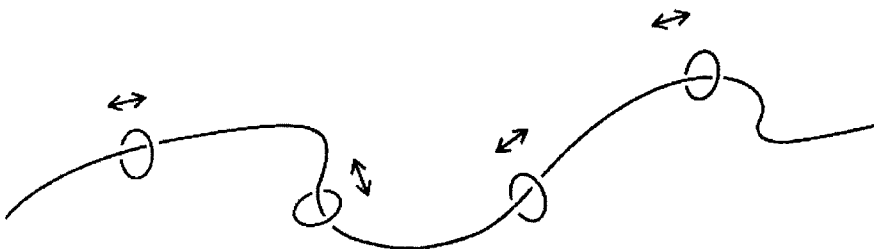
고무탄성체의 망상구조를 구성하는 사슬들 중에서 자유롭게 움직이는 사슬 한 개에 대한 말단거리의 확률분포는 가우스 분포이지만, 실제로는 주위 사슬들로 인해서 사슬 얽힘의 영향을 받아 사슬들이 자유롭게 움직이지 못하여 가우스 분포를 나타내지 않음을 예상할 수 있다. 사슬 얽힘의 영향을 나타내기 위해서, 자유 사슬에 구속을 주는 모델을 Fig. 1에서 보는 바와 같이 설정하였다. 즉, 한 개의 사슬의 양끝은 고정되어 있고 (이곳에 망상구조의 가교점이 존재한다) 사슬 얽힘이 사슬 움직임에 제한을 주기 사슬 얽힘의 효과를 나타내는 조그만 구멍들을 두어서 이곳들을 사슬이 통과하도록 제한한다. 사슬 얽힘이 공간에 위치하도록 Fig.2에서 보는 바와 같이 위치 1의 구멍과 위치3의 구멍은 반지름이 r 인 구의 표면에 존재하도록 둔다. 그리고 위치 2의 구멍은 반지름이 r 인 구의 중심에 있도록 한다. 또한 사슬은 이 세 개의 구멍을 통해서만 자유롭게 움직일 수 있다고 가정한다. 이들 사슬 얽힘은 변형이 일어나도 위상적으로 변하지 않음을 Fig.3에 나타내었다. 사슬이 3개의 구멍을 통해서만 움직이고 3개의 구멍이 구 표면과 중심에 위치하도록 하기 위해서 디락 (Dirac) 의 델타 (δ) 함수⁸⁾ 를 사용하여 다음과 같이 나타내었다.



Ⓐ The chain movement that is constrained by the entanglements.



Ⓑ The points are indicated as the entanglements and the chain moves between points.



Ⓒ The points are modelled as the small holes and the chain moves through the holes.

Fig. 1. Chain moves the holes.

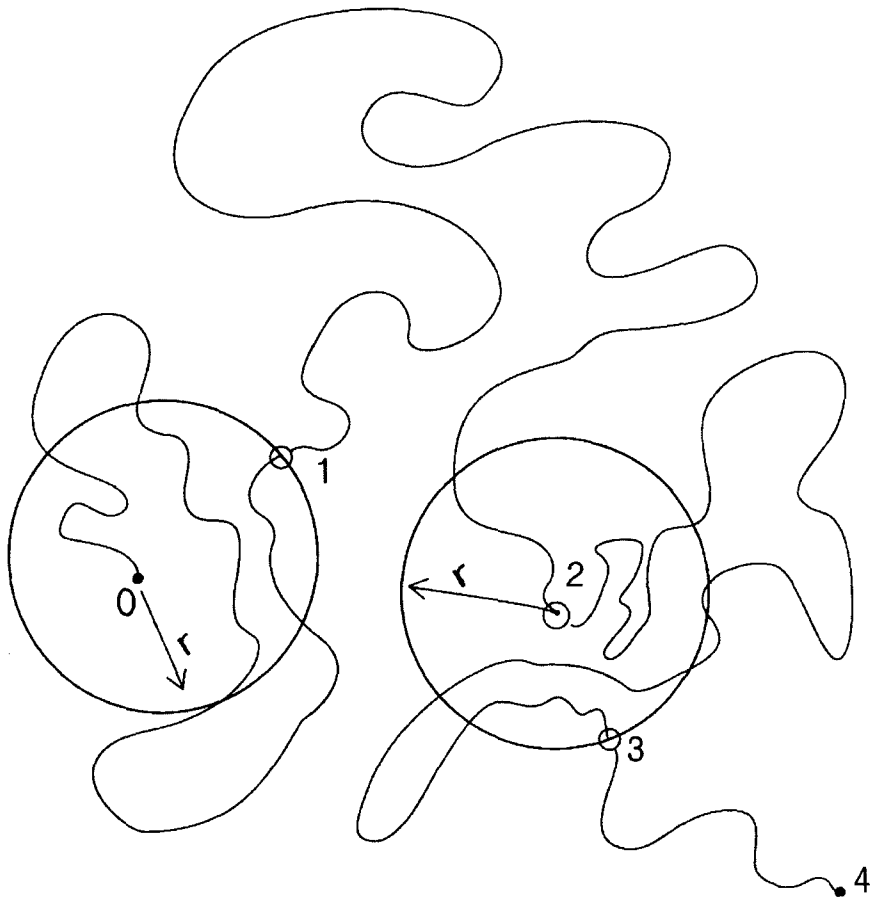


Fig. 2. In consideration of spacial isotropy of entanglements, hole 1 and 3 are on the sphere, and hole 2 is in the center of the sphere. Point 1 and 4 denote cross-link site of the chain. The chain move through three holes.

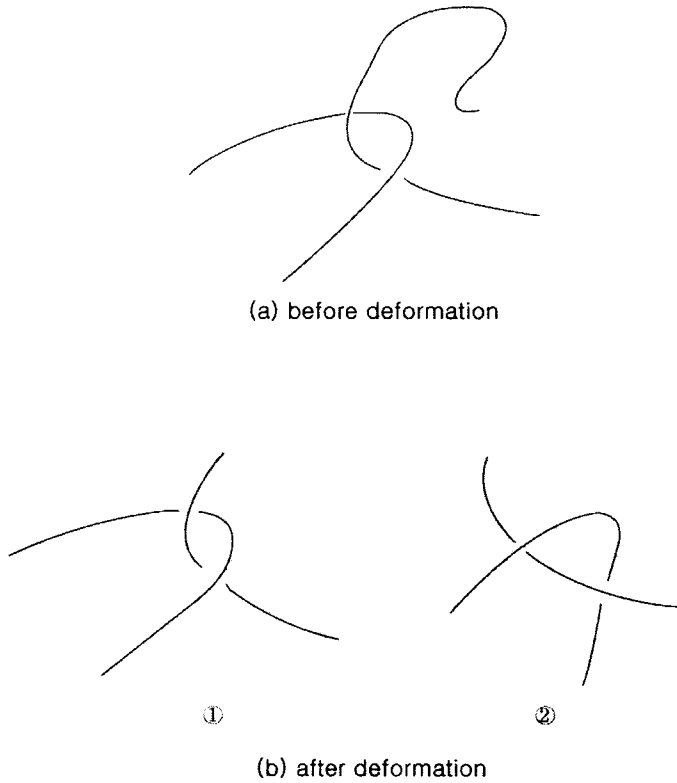


Fig. 3. The scheme for the topological structure of (a) macroscopically non-deformed chain and (b) deformed one. Scheme (b) -① is topologically no deformed chain, (b) -② is topologically deformed chain. The chain movement in the deformation of elastic rubber is topologically non-deformed for the entanglement. Deformation ① is topologically allowed chain movement and ② is not.

구속조건 1 : 구멍 1이 반지름 r 인 구 위에 놓여있을 조건.

$$\delta(x_1 - r \sin \theta_1 \cos \varphi_1) \cdot \delta(y_1 - r \sin \theta_1 \sin \varphi_1) \cdot$$

$$\delta(z_1 - r \cos \theta_1)$$

구속조건 2 : 구멍 1과 구멍 2 사이를 통과하는 사슬 일부의 두 구멍 사이의 순간거리를 나타내는 조건.

$$\delta(x_2 - x_1 - l(x_2)) \cdot \delta(y_2 - y_1 - l(y_2)) \cdot$$

$$\delta(z_2 - z_1 - l(z_2))$$

구속조건 3 : 구멍 3이 반지름 r 인 또 하나의 구 위에 놓여있을 조건.

$$\delta(x_3 - x_2 - r \sin \theta_3 \cos \phi_3) \cdot \delta(y_3 - y_2 - r \sin \theta_3 \sin \phi_3) \cdot \delta(z_3 - z_2 - r \cos \theta_3)$$

여기서 델타함수는 다음과 같이 정의되는 함수이다.

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & (x=0) \\ 0 & (x \neq 0) \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$$

고무 탄성체를 구성하는 사슬이 앞에서의 그림과 같이 구속을 나타내는 구멍을 통해서만 자유롭게 미끌어진다고 가정하면 이 모델의 열역학적인 분배함수 Z 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z = \int_0^n dn_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \cdot W(x_1, y_1, z_1, n_1) \cdot \delta(x_1 - r \sin \theta_1 \cos \phi_1) \cdot \delta(y_1 - r \sin \theta_1 \sin \phi_1) \cdot \delta(z_1 - r \cos \theta_1) \int_0^{n-n_1} dn_2 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \cdot W(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1, n_2) \cdot \delta(x_2 - x_1 - l(x_2)) \cdot \delta(y_2 - y_1 - l(y_2)) \cdot \delta(z_2 - z_1 - l(z_2)) \int_0^{n-n_1-n_2} dn_3 \int_{-\infty}^{\infty} dx_3 \int_{-\infty}^{\infty} dy_3 \int_{-\infty}^{\infty} dz_3 \int_0^\pi d\theta_3 \int_0^{2\pi} d\phi_3 \cdot \delta(x_3 - x_2 - r \sin \theta_3 \cos \phi_3) \cdot \delta(y_3 - y_2 - r \sin \theta_3 \sin \phi_3) \cdot \delta(z_3 - z_2 - r \cos \theta_3) \cdot W(x_3 - x_2, y_3 - y_2, z_3 - z_2, n_3) \cdot W(x_4 - x_3, y_4 - y_3, z_4 - z_3, n - n_1 - n_2 - n_3) \quad (1)$$

여기서 n_1 , n_2 및 n_3 는 0과 1위치 사이, 2와 3위치 사이, 및 3과 4위치 사이에 각각 존재하는 순간적인 분절의 수를 의미한다.

(1) 식에서 n_1 , n_2 , n_3 에 대해 각각 적분을 취한 이유는 사슬이 1, 2, 3 구멍을

통하여 미끄러짐을 나타내기 위해서이다.

사슬의 확률분포함수 $W(x,y,z,n)$ 는 가우스 분포이다.

$$W(x, y, z, n) = \left(\frac{3}{2\pi na^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2na^2} \right] \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입한 다음 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} Z = & \int_0^n dn_1 \cdot 4\pi^2 \left(\frac{3}{2\pi n_1 a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3r^2}{2n_1 a^2} \right) \\ & \int_0^{n-n_1} dn_2 \cdot \left(\frac{3}{2\pi n_2 a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ & \exp \left[-\frac{3(l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2)}{2n_2 a^2} \right] \\ & \int_0^{n-n_1-n_2} dn_3 \cdot 4\pi^2 \left(\frac{3}{2\pi n_3 a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ & \exp \left(-\frac{3r^2}{2n_3 a^2} \right) \cdot \left(\frac{3}{2\pi (n-n_1-n_2-n_3) a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ & \exp \left[-\frac{3(l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2)}{2(n-n_1-n_2-n_3) a^2} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 식은 다음과 같은 형식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Z = & \int_0^n dn_1 \int_0^{n-n_1} dn_2 \int_0^{n-n_1-n_2} dn_3 \cdot f_1(n_1) f_2(n-n_1) \\ & f_3(n-n_1-n_2) f_4(n-n_1-n_2-n_3) \end{aligned} \quad (4)$$

이것은 라플라스 변환의 convolution(합성적)을 나타낸다. 그래서 convolution 형식의 Z 를 n 에 대해서 라플라스 변환하면 다음 식이 된다.

$$\mathcal{L}(z) = \mathcal{L}(f_1) \cdot \mathcal{L}(f_2) \cdot \mathcal{L}(f_3) \cdot \mathcal{L}(f_4) \quad (5)$$

가우스 분포함수를 라플라스 변환시킨 다음의 식을 사용하면

$$\mathcal{L} \left[\left(\frac{3}{2\pi na^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3r^2}{2na^2} \right) \right]$$

$$= \left(\frac{3}{2a^2 \pi r} \right) \exp \left(- \frac{\sqrt{6}r}{a} \sqrt{s} \right) \tag{6}$$

분배함수 Z 의 라플라스 변환은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(z) &= 4\pi^2 \cdot \left(\frac{3}{2a^2 \pi r_1} \right) \exp \left(- \frac{\sqrt{6}r}{a} \sqrt{s} \right) \cdot \\ &\quad \left(\frac{3}{2a^2 \pi \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2}} \right) \\ &\quad \exp \left(- \frac{\sqrt{6} \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2}}{a} \sqrt{s} \right) \cdot \\ &\quad 4\pi^2 \cdot \left(\frac{3}{2a^2 \pi r_3} \right) \exp \left(- \frac{\sqrt{6}r}{a} \sqrt{s} \right) \cdot \\ &\quad \left(\frac{3}{2a^2 \pi \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}} \right) \\ &\quad \exp \left(- \frac{\sqrt{6} \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}}{a} \sqrt{s} \right) \end{aligned} \tag{7}$$

이제 $\exp(-k\sqrt{s})$ 를 라플라스 역변환시키면 다음과 같이 된다.

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \exp(-k\sqrt{s}) \} = \left(\frac{k}{2\sqrt{\pi n^3}} \right) \exp \left(- \frac{k^2}{4n} \right) \tag{8}$$

이 식을 사용하여 위에서 구한 분배함수의 라플라스 변환식을 다시 s 에 대해 역변환시키면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} Z &= (4\pi^2)^2 \cdot \left(\frac{3}{2\pi a^2 r} \right) \cdot \left(\frac{3}{2\pi a^2 r} \right) \cdot \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi n^3}} \right) \cdot \frac{\sqrt{6}}{a} \cdot \\ &\quad \left(\frac{3}{2\pi a^2 \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2}} \right) \cdot \\ &\quad \left(\frac{3}{2\pi a^2 \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}} \right) \cdot \\ &\quad (2r + \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2} + \\ &\quad \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}) \\ &\quad \exp \left[- \frac{1}{4n} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{a} (2r + \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}) \right\}^2 \right] \end{aligned} \tag{9}$$

분배함수 Z 에서 거시적인 변형과 관계되는 미시적인 양은 $r, l(x_2), l(y_2), l(z_2), l(x_4), l(y_4), l(z_4)$ 이다.

따라서 자유에너지 $A = -kT \ln Z$ 는 변형에 관계되는 양 이외에는 모두 생략한다. 왜냐하면 환산 응력을 구할 때 이들 이외의 양들은 미분할 때 없어지기 때문이다. 따라서, 자유에너지는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{A}{kT} = & 2 \ln r + \frac{1}{2} \ln (l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2) \\ & + \frac{1}{2} \ln (l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2) \\ & - \ln \left\{ 2r + \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2} \right. \\ & \left. + \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2} \right\} \\ & + \frac{1}{4n} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{a} (2r + \sqrt{l(x_2)^2 + l(y_2)^2 + l(z_2)^2} \right. \\ & \left. + \sqrt{l(x_4)^2 + l(y_4)^2 + l(z_4)^2}) \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

가우스 분포를 하는 사슬의 경우, 다음의 관계가 성립한다.

$$\begin{aligned} l(x_2)_0 &= l(y_2)_0 = l(z_2)_0 \\ r(x_2)_0 &= r(y_2)_0 = r(z_2)_0 \end{aligned}$$

여기서 하첨자 0은 변형이전의 양을 나타내기 위한 것이다.

3개의 구멍이 거시적 변형에 대해 어떤 변형을 한다고 가정하면, l^2 의 x 성분을 $l(x)^2$, r^2 의 x 성분을 $r(x)^2$ 이라 하면 (y, z 마찬가지로) 변형전과 변형후의 관계는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} l(x)^2 &= \lambda_x^2 \cdot l(x)_0^2 \\ r(x)^2 &= \lambda_x^2 \cdot r(x)_0^2 \end{aligned}$$

y 와 z 성분에 대해서도 마찬가지로 식이 성립한다. 위 관계를 (10)식에 대입하면 변형전 후의 자유에너지 변화량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A}{kT} = & \frac{3}{2} \ln (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \\ & + \frac{1}{2na^2} (M_1 + M_2)^2 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 M_1 과 M_2 를 다음과 같이 정의하였다.

$$M_1 = \sqrt{3} \, l(x_2)_0^2 + \sqrt{3} \, l(x_4)_0^2$$

$$M_2 = 2\sqrt{r_0^2}$$

M_1 은 변형전의 고무탄성체의 상태에서 구 표면에 있는 구멍에서 다음 구 중심에 위치한 구멍을 연결하는 가우스 사슬의 contour 길이 이고, M_2 는 변형전의 상태에서 구 중심의 구멍과 동일한 구 표면에 위치한 구멍을 연결하는 가우스 사슬의 contour 길이를 나타낸다.

변형전의 상태에서 구멍 1과 2 사이의 거리, 구멍 3과 4 사이의 거리, 그리고 구의 반지름이 가우스 분포를 한다고 가정을 하고 $l(x_2)_0^2 = l(x_4)_0^2$ 이라고 가정하면, 다음 관계식이 성립한다.

$$l(x_2)_0^2 = l(x_4)_0^2 = \frac{1}{3} n_1 a^2$$

$$r_0^2 = n_2 a^2$$

여기서 n_1 과 n_2 는 각각 변형전의 상태에서, 구의 중심에서 다음 구의 표면 그리고 구의 중심에서 같은 구의 표면에 연결되어 있는 사슬의 분절수를 나타낸다. 이들의 비 n_1/n_2 를 g 라고 하면, 자유에너지 변화량 ΔA 는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta A}{kT} = (1+g) (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)$$

$$+ \frac{3}{2} \ln (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \quad (12)$$

지금까지는 사슬 얽힘의 효과를 나타내는 구멍의 수를 3개로 하였다. 그러나, 실제 고무 탄성체에서는 사슬 얽힘의 효과가 더 클 수 있으므로 구멍의 수를 $2M-1$ 개로 하고 구의 수를 M 개로 두어 앞에서와 같은 계산을 반복하면 자유에너지 변화량은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\frac{\Delta A}{kT} = \frac{M}{2} (1+g) (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)$$

$$+ \left(M - \frac{1}{2}\right) \ln (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \quad (13)$$

3. 결과 및 고찰

앞에서 유도한 고무탄성체 사슬의 헬름홀츠 자유에너지를 나타내는(13)식은, 다음의 두 가지 물리적 의미를 가지고 있다.

첫 번째 항은 사슬 얽힘들을 연결하는 사슬들의 엔트로피에 의한 항으로 두 사슬 얽힘 사이를 연결하는 사슬에 존재하는 사슬 얽힘의 상대적인 위치 g 에 의존한다.

두 번째 항은 구멍을 단순히 cross-link로 취급하는 것으로부터의 벗어나는 정도를 의미하고 있다.

망상체를 구성하고 있는 사슬의 수를 ν 라고 한다면, (13) 식에 ν 를 곱해주면 망상구조 전체의 자유에너지가 된다. 그러나, 고무 탄성체 사슬들이 예외 없이 모두 탄성효과를 보이진 않는다. 그래서 이러한 효과를 고려하기 위해서는 cycle rank (ξ)를 (13) 식에 곱해주면 된다.

고무탄성체를 단순 인장 시키면 부피변화가 없다고 가정할 때, 즉 $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ 일

때, $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$ 을 (13) 식에 대입하면 다음의 식이 된다.

$$\frac{\Delta A}{kT} = \xi \left[\frac{M}{2} (1+g) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) + \left(M - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right] \quad (14)$$

(14) 식을 λ 에 대해 미분하면 다음과 같은 응력을 얻을 수 있다.

$$f = \xi \left[M(1+g) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + (2M-1) \frac{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)}{\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right)} \right] \quad (15)$$

환산 응력은 다음과 같은 관계에 있으므로

$$[f^*] = \frac{f}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (16)$$

(15) 식과 (16) 식으로부터, 다음과 같은 환산 응력을 얻는다.

$$[f^*] = \xi \left[M(1+g) + \frac{(2M-1)}{\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right)} \right] \quad (17)$$

PDMS 탄성체 고무에 대한 단순 인장-압축 실험자료와 (17) 식의 계산 값을 Fig.4에 나타내었다.

(17) 식에서 $M=16$, $\xi=0.104 \times 10^5$ 및 $r=1$ 로 잡아서 계산한 결과는 실험에서의 결과와 같은 경향임을 알 수 있다.

따라서 사슬 얽힘의 영향은 $r=1$ 로부터 두 사슬 얽힘의 사이에 위치하게 됨을 알 수

있다.

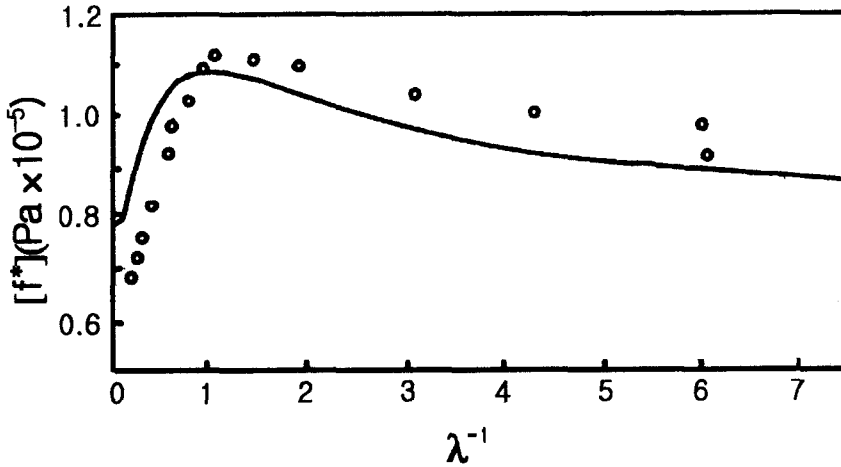


Fig. 4. Reduced force versus inverse uniaxial extension ratio.

o : Experimental data for PDMS
 - : The present model

4. 결 론

고무탄성체를 구성하는 고분자 사슬들의 사슬엄힘의 영향을 나타내기 위하여, 사슬들이 자유로이 움직이지 않고 구멍들을 통해서만 움직이는 모델을 설정하였다. 구멍들은 아핀변환을 하며 사슬들은 가우스 분포를 한다는 가정하에서 통계역학을 사용하여, 본 모델의 헬름홀츠 자유에너지를 구하였다.

본 모델의 계산 결과와 PDMS 고무의 단순 인장-압축실험치를 비교함으로써 사슬엄힘이 사슬 전체에 불균일하게 분포되어 있지 않고 두 사슬엄힘의 중간 위치에 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Flory, P. J. *Statistical mechanics of chain molecules* ;Interscience, New York (1969).
- 2) Volkenstein, M, V. *Configurational statistics of Polymeric chains* ;Interscience, New York (1963).

- 3) Flory, P. J. *Principles of Polymer chemistry* ;Cornell University Press (1953) .
- 4) Edwards, S. F. *Polymer*, **27**, 483 (1986) .
- 5) Gaylord, R. J. *Polym. Bull.*, **9**, 156 (1983) .
- 6) Treloar, L. R. G. *The physics of rubber elasticity, 3rd ed* ;Clarendon press, Oxford (1975) .
- 7) Flory, P. J. *J. chem. phys* ; **66**, 5720 (1977) .
- 8) Dirac, P. A. M. *The principles of Quantum mechanics* ;Oxford University Press, 4th Ed (1958) .