

고무탄성체의 모델연구

박 상 보

부산공업대학교 고분자공학과

(1993년 9월 1일 접수)

Study on Model of Polymeric Elastomer

Sang-Bo Park

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ. of Tech., San 100 Yongdang-Dong, Nam-Gu, Pusan, 608-739

(Received September 1, 1993)

요 약 : 고무탄성체의 entanglements의 영향이 사슬의 상대적 위치에 따라 달라짐을 보이기 위하여, entanglements의 영향을 hoops로 보고 이 hoops를 통하여 사슬이 자유로이 이동한다고 가정하였다. Entanglements의 상대적 위치를 기술하기 위하여 hoops가 고무탄성체내의 가상적인 구의 표면과 중심에 분포한다고 가정하였다. 사슬은 가우스분포를 하고 hoops의 상대적 위치를 나타내는 구속 조건을 새로이 도입하여 가우스분포에 결합하여 계산한 자유에너지는 다음과 같다.

$$A = \xi \left[\left(M - \frac{1}{2} \right) \ln(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \frac{M}{2} (1+r) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right]$$

여기서 λ_i 는 i 축을 따른 신장비를 나타내며, ξ 는 고무탄성체의 cyclic rank, M 은 hoops가 분포되어 있는 구의 수, 그리고 r 은 두 hoops 사이에 위치하는 hoop의 상대적 위치를 나타낸다. PDMS고무탄성체의 일축신장-압출실험자료와 위 식에서 구한 결과값을 비교함으로써, hoops의 상대적 위치는 이 모델의 경우에 두 hoops 중간에 있음을 알 수 있었다.

Abstract : To know the effect of the relative position of entanglement effects on the polymeric network chains, the entanglement effects are described by means of hoops through which the chains must pass. The hoops are assumed to be distributed on the surface and in the center of spheres in the network chains. The chains are assumed to be gaussian distribution and constraint conditions are combined with this distribution. The resulting free energy for the calculation of this model is of the following form.

$$A = \xi \left[\left(M - \frac{1}{2} \right) \ln(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \frac{M}{2} (1+r) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right]$$

where λ_i is the extension ratio along the i th axis, ξ the cyclic rank of the network, M the number of the spheres around which hoops are distributed, and r denotes the relative position of a hoop between two adjacent hoops.

By comparing the compression-extension experimental data of PDMS rubber with the calculation result of this model, the relative position of hoop is known to be in the center of the two adjacent hoops in this model.

서 론

Flory¹와 James 및 Guth²는 고무탄성체의 사슬들이 entanglements없이 자유로이 이동할 수 있다고 가정하여 일축신장하에서 힘과 변형과의 관계를 다음과 같이 유도하였다.

$$f \sim (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

여기서 λ 는 extension ratio³이다.
그러나 reduced force³는

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

extension ratio에 무관하지 않음은 잘 알려진 사실이다.³

최근의 분자이론들은 사슬의 entanglements에 그 원인을 두었으며 이에 대한 분자모델들이 여러개 제시되어 있다.

Flory와 Erman^{4,5} 및 Ronca와 Allegra⁶의 구속된 junction 모델은 entanglements의 영향을 junction에 두고 이 junction의 fluctuations으로 말미암아 사슬의 이동용이함이 변형에 따라 달라짐을 보였다. Gaylor⁷와 Marrucci⁸의 tube 모델은 entanglements의 영향을 tube로 보고 이 tube내에서 사슬들이 자유로이 이동한다는 것이다. Edward 등^{9,10}의 모델은 entanglements의 영향을 topology를 유지하는 hoops으로 보고 이 hoops를 통하여 사슬이 자유로이 이동한다고 보았다. 위의 모델들은 entanglements의 영향을 여러 구속조건으로 수식화하여 사슬분포에 결합시켰으나 entanglements가 사슬전반에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는지 아닌지를 명확히 밝히지는 않았다.

그래서 본 연구에서는 Edward 등^{9,10}의 모델을 기초로 하여 여기에 entanglements영향의 상대적 위치를 나타내는 구속조건을 처음으로 도입하여 entanglements영향의 위치의존성을 확실히 밝히고자 한다.

이 론

고무탄성체 사슬사이의 상호작용은 무시하며,¹¹

사슬 자체는 가우스분포를 한다고 가정한다.^{1,3}

사슬에 미치는 entanglements의 영향은 hoops로 보고, 이 hoops를 통하여 사슬이 자유로이 이동한다고 가정한다. 이 hoops들은 Fig. 1과 같이 임의 크기의 가상의 구의 중심과 표면에만 존재한다고 가정한다. 고무탄성체의 사슬이 entanglements의 영향을 받지 않을 때는 가우스분포를 따르므로^{1,3} 사슬 한쪽의 끝은 직각좌표계의 원점에 존재하고 다른 한쪽 끝은 (x, y, z) 위치에 존재할 확률 G 는 다음과 같다.

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

여기서 N 은 사슬 segments의 수 그리고 l 은 segments의 길이를 나타낸다.

entanglements의 영향을 hoops로 본다고 가정하면, hoop이 구의 중심에 존재할 때에는 다음의 구속조건식으로 나타낼 수 있다.

$$\delta(x - x_i)\delta(y - y_i)\delta(z - z_i) \quad (4)$$

δ 는 Dirac의 델타함수이며 (x_i, y_i, z_i) 는 i 번째 구의 중심의 위치이다.

hoop이 구의 표면에 존재할 때에는 다음과 같은 구속조건식으로 나타낼 수 있다.^{12,13}

$$\delta(x - R_i \sin\theta_i \cos\phi_i)\delta(y - R_i \sin\theta_i \sin\phi_i)\delta(z - R_i \cos\theta_i) \quad (5)$$

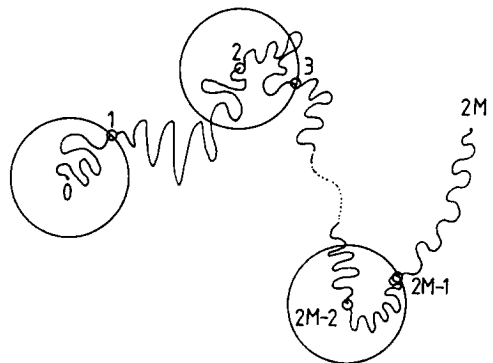


Fig. 1. Network chain passing through the hoops which denote the model of entanglements and are distributed in the center and the surface of spheres.

여기서 (R_i, θ_i, ϕ_i) 는 i 번째 구의 표면에 있는 hoop의 위치를 구면좌표로서 나타낸 것이다. 고무탄성체 사슬들이 Fig. 1과 같이 M 개의 구의 표면에 위치한 hoop과 M 개의 구의 중심에 위치해 있는 hoop을 통해서만 자유로이 이동할 수 있다고 가정하면, 이러한 모델에 대한 분배함수는 다음과 같이 될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 Q = & \int_0^N dn_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_0^{\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
 & \delta(x_1 - R_1 \sin\theta_1 \cos\phi_1) \delta(y_1 - R_1 \sin\theta_1 \sin\phi_1) \\
 & \delta(z_1 - R_1 \cos\theta_1) G(x_1, y_1, z_1, n_1) \\
 & \int_0^{N-n_1} dn_2 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \\
 & \delta(x_2 - x_1 - M_{x_2}) \delta(y_2 - y_1 - M_{y_2}) \\
 & \delta(z_2 - z_1 - M_{z_2}) G(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1, n_2) \\
 & \int_0^{N-n_1-n_2} dn_3 \int_{-\infty}^{\infty} dx_3 \int_{-\infty}^{\infty} dy_3 \int_{-\infty}^{\infty} dz_3 \int_0^{\pi} d\theta_3 \int_0^{2\pi} d\phi_3 \\
 & \delta(x_3 - x_2 - R_3 \sin\theta_3 \cos\phi_3) \delta(y_3 - y_2 - R_3 \sin\theta_3 \sin\phi_3) \\
 & \delta(z_3 - z_2 - R_3 \cos\theta_3) G(x_3 - x_2, y_3 - y_2, z_3 - z_2, n_3) \\
 & \int_0^{N-n_1-n_2-n_3} dn_4 \int_{-\infty}^{\infty} dx_4 \int_{-\infty}^{\infty} dy_4 \int_{-\infty}^{\infty} dz_4 \\
 & \delta(x_4 - x_3 - M_{x_4}) \delta(y_4 - y_3 - M_{y_4}) \\
 & \delta(z_4 - z_3 - M_{z_4}) G(x_4 - x_3, y_4 - y_3, z_4 - z_3, n_4) \quad (6) \\
 & \dots\dots\dots
 \end{aligned}$$

(3)를 (6)에 대입하고 정리하면 (7)이 된다.

$$\begin{aligned}
 Q = & \int_0^N dn_1 \cdot 4\pi^2 \left(\frac{3}{2\pi n_1 l^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3R_1^2}{2n_1 l^2} \right] \\
 & \int_0^{N-n_1} dn_2 \left(\frac{3}{2\pi n_2 l^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3(M_{x_2}^2 + M_{y_2}^2 + M_{z_2}^2)}{2n_2 l^2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{N-n_1-n_2} dn_3 \cdot 4\pi^2 \left(\frac{3}{2\pi n_3 l^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3R_3^2}{2n_3 l^2} \right] \\
 & \int_0^{N-n_1-n_2-n_3} dn_4 \left(\frac{3}{2\pi n_4 l^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3(M_{x_4}^2 + M_{y_4}^2 + M_{z_4}^2)}{2n_4 l^2} \right] \\
 & \dots\dots\dots \\
 & \dots\dots\dots \quad (7)
 \end{aligned}$$

(7)은 N 에 대한 convolution을 나타낸다. 이것을 라플라스변환시킨 후 다시 역변환시키면 (8)을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 Q = & (4\pi^2)^N \left(\prod_{i=1}^M \frac{3}{2\pi l^2 R_{2i-1}} \right) \frac{1}{2\sqrt{\pi N^3}} \frac{\sqrt{6}}{1} \\
 & \left(\prod_{k=1}^M \frac{3}{2\pi l^2 \sqrt{M_{x_{2k}}^2 + M_{y_{2k}}^2 + M_{z_{2k}}^2}} \right) \\
 & \left(\sum_{j=1}^M r_{2j-1} \sum_{l=1}^M \sqrt{M_{x_{2l}}^2 + M_{y_{2l}}^2 + M_{z_{2l}}^2} \right) \\
 & \exp\left[-\frac{1}{4N} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{1} \left(\sum_{j=1}^M R_{2j-1} + \sum_{l=1}^M \sqrt{M_{x_{2l}}^2 + M_{y_{2l}}^2 + M_{z_{2l}}^2} \right) \right\}^2 \right] \quad (8)
 \end{aligned}$$

분배함수 (8)에서 변형을 무시한 항을 빼면 자유 에너지 $A = -\ln Q$ 는 (9)가 된다.

$$\begin{aligned}
 A = & \sum_{i=1}^M \ln R_{2i-1} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \ln(M_{x_{2k}}^2 + M_{y_{2k}}^2 + M_{z_{2k}}^2) \\
 & - \ln \left(\sum_{j=1}^M R_{2j-1} + \sum_{l=1}^M \sqrt{M_{x_{2l}}^2 + M_{y_{2l}}^2 + M_{z_{2l}}^2} \right) \\
 & + \frac{1}{4N} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{1} \left(\sum_{j=1}^M R_{2j-1} + \sum_{l=1}^M \sqrt{M_{x_{2l}}^2 + M_{y_{2l}}^2 + M_{z_{2l}}^2} \right) \right\} \quad (9)
 \end{aligned}$$

여기서 $M_{x_{2l}}$ 등은 (10)과 같이 affine변환을 하며

$$\begin{aligned}
 M_{x_{2l}}^2 &= \lambda_1^2 \bar{M}_{x_{2l}}^2 \\
 M_{y_{2l}}^2 &= \lambda_2^2 \bar{M}_{y_{2l}}^2 \\
 M_{z_{2l}}^2 &= \lambda_3^2 \bar{M}_{z_{2l}}^2 \quad (10)
 \end{aligned}$$

모든 l 에 대하여 $\overline{M}_{x_{2l}} = \overline{M}_{y_{2l}} = \overline{M}_{z_{2l}}$ 이라고 가정하자. R_{2j-1} 도 M_{2j} 과 마찬가지로 가정하자.

$$\begin{aligned} R_{x_{2l}}^2 &= \lambda_1^2 \overline{R}_{x_{2l}}^2 \\ R_{y_{2l}}^2 &= \lambda_2^2 \overline{R}_{y_{2l}}^2 \\ R_{z_{2l}}^2 &= \lambda_3^2 \overline{R}_{z_{2l}}^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Unstrained state에서의 $M_{x_{2l}}$ 및 $R_{x_{2l}}$ 를 (10) 및 (11)에서 $\overline{R}_{x_{2l}}$ 및 $\overline{R}_{x_{2l}}$ 로 나타내었다. 그러면 (10)과 (11)를 (9)에 대입하여 정리하면 (12)가 된다.

$$\begin{aligned} A &= (M - \frac{1}{2}) \ln(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ &+ \frac{L_1^2}{2Nl^2} (L_2 + 1)^2 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 L_1 과 L_2 는 다음과 같이 정의하였다.

$$L_1 = \sum_{l=1}^M \sqrt{3 \overline{M}_{x_{2l}}^2} \quad (13)$$

$$L_2 = \sum_{l=1}^M \sqrt{\overline{R}_{2j-1}^2} \quad (14)$$

L_1 은 unstrained state에서 구의 표면에 있는 hoop에서 다음 구의 중심에 위치한 hoop 사이를 연결하는 random walk contour length를 나타내며, L_2 는 unstrained state에서 구의 중심에 있는 hoop과 동일한 구의 표면에 있는 hoop을 연결하는 random walk 사슬³의 contour length를 나타낸다.

$\overline{M}_{x_{2l}}$ 및 $\overline{R}_{2j-1}$ 가 가우스분포를 한다고 가정하고 이것에 각각 가우스분포에 대한 적분을 취한 것을 $\langle \overline{M}_{x_{2l}}^2 \rangle$ 및 $\langle \overline{R}_{2j-1}^2 \rangle$ 으로 표시하면

$$\langle \overline{M}_{x_{2l}}^2 \rangle = \frac{N_1 l^2}{3M} \quad (15)$$

$$\langle \overline{R}_{2j-1}^2 \rangle = \frac{N_2 l^2}{M} \quad (16)$$

이 되므로 (13)과 (14)식으로 부터

$$L_1 = N_1 M l^2 \quad (17)$$

$$L_2 = N_2 M l^2 \quad (18)$$

여기서 N_1 과 N_2 는 unstrained state에서 구의 중심에서 다음 구의 표면 및 구의 중심에서 같은 구의 표면에 연결되어 있는 사슬의 segments수를 각각 나타낸다. N_1 과 N_2 의 비를 $r (= N_2/N_1)$ 이라 하면 고무탄성체 사슬에 대한 자유에너지는 결국 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} A &= \frac{M}{2} (1+r) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ &+ (M - \frac{1}{2}) \ln(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \end{aligned} \quad (19)$$

고 찰

(19)의 첫째항의 물리적 기원은 entanglements를 연결하는 random walk subchain들의 엔트로피 때문이며, 두 entanglement 사이를 연결하는 subchain에 존재하는 entanglement의 상대적 위치(r)에 좌우된다. 둘째항은 그 물리적 기원이 hoop을 단순히 cross-link로 취급하는 것으로 부터의 벗어나는 정도이다.

Network를 구성하는 사슬의 수를 v 라고 하면 (19)식에 v 를 곱해야 한다. 그러나 모든 고무탄성체 사슬들이 탄성적인 효과를 나타내지는 않는다.^{1,3} 이와같은 효과를 고려하기 위하여 cyclic rank⁴ ξ 를 v 대신에 (19)에 곱하면 된다.

고무탄성체 사슬을 일축신장하면 부피변화가 없을 때, 즉 $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ 일때, $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$ 를 (19)에 대입하면 (20)이 된다.

$$A = \xi \left[\frac{M}{2} (1+r) (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}) + (M - \frac{1}{2}) \ln(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}) \right] \quad (20)$$

(20)을 λ 에 대하여 미분하면 (21)과 같은 힘을 얻을 수 있다.

$$f = \xi \left[M(1+r) (\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) + (2M - 1) \frac{(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})}{(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})} \right] \quad (21)$$

reduced force는 (2)와 (21)로부터 다음과 같이 된다.

$$[f^*] = \xi \left[M(1+r) + (2M-1) \frac{1}{\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)} \right] \quad (22)$$

즉 Flory¹와 James 및 Guth²의 entanglement가 없이 자유로이 이동할 수 있는 사슬들에 대한 reduced force가 extension ratio(λ)에 무관한 반면, 본 모델은 (22)에 보는 바와 같이 extension ratio에 무관하지 않음을 알 수 있다.

Mooney의 반경험식³ 즉

$$[f^*] = 2(c_1 + c_2 \lambda^{-2}) \quad (23)$$

의 c_1 과 c_2 를 (22)식과 비교하면 c_2 항은 λ 및 M 의 함수임을 알 수 있다.

PDMS 탄성체고무에 대하여 Pak 및 Plory¹⁵가 실험한 일축신장-압축의 자료와 (22)에 계산한 값을 Fig. 2에 나타내었다. 참고로 Flory-Erman모델⁵에서 계산한 값을 Fig. 2에 같이 나타내었다. (22)식에 $M=16$, $\xi=0.104 \times 10^5$ 및 $r=1$ 로 잡아서 계산한 결과는 실험과 같은 경향임을 보여주는 것으로부터 entanglement의 영향은 두 entanglements 사이에 위치함을 알 수 있다.

결 론

고무탄성체의 entanglements 영향에 대한 위의 모

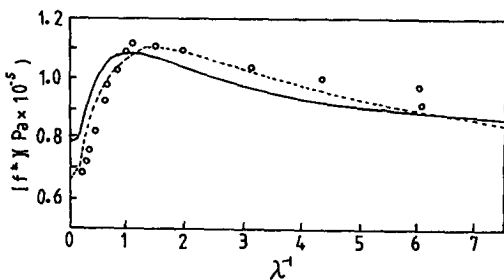


Fig. 2. Reduced force versus inverse uniaxial extension ratio. (○) experimental data, (----) Flory-Erman model, (—) The present model with $\xi=0.104 \times 10^5$, $M=4$, $r=1$.

델로부터 계산한 자료와 PDMS 고무탄성체의 일축신장-압축 실험 자료로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. entanglements의 영향을 받는 고무탄성체 사슬의 자유에너지는 다음과 같다.

$$A = \xi \left[\frac{M}{2} (1+r) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \left(M - \frac{1}{2} \right) \ln(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right]$$

r 항으로 말미암아 entanglements의 영향이 사슬의 상대적 위치에 의존함을 알 수 있었다.

2. reduced force를 구하여 Mooney의 반 경험식 상수 c_1 과 c_2 를 분자적으로 나타낼 수 있었다.

3. 본 계산 결과와 PDMS고무의 일축신장-압축 실험자료와의 비교로 $r=1$ 일때, 즉 entanglements의 효과는 두 entanglements 효과의 중간에 위치해 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry ; Cornell University Press : Ithaca, N. Y. (1956).
2. James, H. M., and Guth, E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
3. Treloar, L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity ; Oxford University Press : London (1975) 및 김상용, 고분자물리학 ; 서울대학교 출판부 (1990).
4. Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **66**, 5720 (1977).
5. Flory, P. J., Erman, B., *Macromolecules*, **15**, 800 (1982).
6. Ronca, G., Allegra, G., *J. Chem. Phys.*, **63**, 4990 (1975).
7. Gaylord, R. J., *Polym. Bull.*, **9**, 156 (1983).
8. Marrucci, G., *Macromolecules*, **14**, 434 (1981).
9. Ball, R. C., Doi, M., Edwards, S. F., Warner, M., *Polymer*, **22**, 1010 (1981).
10. Edwards, S. F., Vilgis, Th., *Polymer*, **27**, 483 (1986).
11. de Gennes, P. G., Scaling Concepts in Polymer Physics ; Cornell University Press : Ithaca, N. Y.

- (1979).
12. Dirac, P. A. M., Lectures on Quantum Mechanics ; Yeshira University Press : New York (1964).
 13. Faddeev, L. D., Slavnov, A. A., Gauge Fields, Introduction to Quantum Theory ; Benjamin-Cummings, MA (1980).
 14. Flory, P. J., *Proc. R. Soc., London, Ser., A351*, 351 (1976).
 15. Pak, H., Flory, P. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1845 (1979).