

투명한 PMMA 로 된 플라스틱 섬유에의 광학적 성질

蔡熙珠¹·小池康博^{*}

연세대학교 물리대학 화학과

^{*}일본 게이오대학 공학부 응용화학과

(1988. 10. 10 접수)

Optical Properties of Plastic Fiber Made from a Transparent Polymethylmethacrylate

Hee-Ju Chae¹ and Yasuhiro Koike^{*}

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonseong 222-840, Korea

^{*}Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Technology, Keio University, Yokohama 223, Japan

(Received October 10, 1988)

요약. 완전히 불순물을 제거한 투명한 polymethylmethacrylate(PMMA)의 prerod를 제조하여 연속 열연신하여 얻은 플라스틱 섬유의 연신온도(T_d)에 따른 굴절율, 굴절율분포, 복굴절율 및 전송손실을 측정하였다. T_d 가 높을수록 다소 낮은 굴절율을 보였으나, 섬유의 중심에서 주변으로 감에 따른 굴절율분포는 오히려 낮은 T_d 에서가 현저했고, 높은 T_d 에서는 주변에서만 급격한 굴절율의 강하를 보였다. 또한 T_d 가 220°C 미만에서는 복굴절율 $\Delta n=5-6 \times 10^{-4}$ 을 보이고 그 보다 높은 온도의 T_d 에서는 이러한 현상이 나타나지 않았다. Attenuation은 높은 T_d 일수록 낮은 값을 보였다.

ABSTRACT. The refractive index, refractive-index distribution, birefringence, and the attenuation of the plastic fiber prepared from the transparent PMMA prerod were measured in accordance with continuous heat drawing temperature(T_d). The refractive indices were decreased with T_d elevation but the refractive-index distribution from the center of fiber to periphery was higher at lower T_d . The steep decrease of gradient index was only at the periphery of higher T_d . Birefringence was observed only below 220°C and ranged 5×10^{-4} to 6×10^{-4} . No birefringence was observed above 220°C. An elevation of T_d brought about a monotonous decrease in the attenuation of the fiber.

서론

무정형의 투명한 폴리머는 플라스틱 광섬유, 광학용 렌즈 및 새로운 微小광학소자 재료로 이용되며, 기존의 광학유리보다 가볍고 유연하여 성형가공이 용이하며 내충격성이 큰 장점을 가지므로 최근 정밀광학 분야에서의 광학유리의 대체물로서 주목을 받고 있다¹. 그러나 정밀과학 분야에 이용되는 플라스틱 재료로서 요구되는 특성에는 몇가지 극복해야 할 난점이 있다. 즉 광학플라스틱으로서의 기본적으로 중요한 성질 -투명도, 굴절율, 분

산 및 그것들의 온도의존성은 폴리머의 화학구조 및 미세구조와 관계되는 성질로서 더욱 연구되고 개선되어야 할 여지가 있다.

최근 플라스틱 재료의 투명도를 높이는 것을 과제로한 연구로서 PMMA를 core 재료로 하는 광섬유가 55 dB/km ($\lambda=585$ nm)², 폴리스티렌(PS)을 core 재료로 하는 광섬유가 114 dB/km ($\lambda=670$ nm)³의 낮은 전송 손실율을 가짐을 보고한 연구가 있다.

본 연구에서는 광섬유의 core 재료로 이용되고 있는 PMMA를 가능한 최저의 광산란을 갖도록

중합조건 및 열처리조건을 선택하여 내경 1cm 와 2cm 의 rod로 피상중합하여 광산란을 측정하고, 이를 열연신하여 얻은 내경 1mm 정도의 fiber의 평균 굴절율 및 fiber의 중심부에서 주변까지의 굴절율의 분포를 측정하여 가열온도와와의 관계를 조사하고, 복굴절율을 조사하여 연신온도가 분자의 orientation에 어떠한 영향을 미치는지를, 또한 fiber의 전송 손실율을 측정하여 연신온도에 대한 미세구조의 변화와 이에 관련된 광학적 성질을 조사하여 PMMA 광학섬유의 제조의 기초적 연구가 되고자 한다.

실 험

PMMA Rod 제조. 우선 methylmethacrylate(MMA) 단량체를 0.5 M NaOH 수용액으로 5회 씻어 중합금지제인 hydroquinone을 제거하고 증류수로 씻은 후 무수 Na_2SO_4 를 넣어 1주야 방치한 후 $0.2\mu\text{m}$ 의 membrane filter(동양여지(株) TM-4P)로 여과 후 감압증류하여 정제한다(100mmHg, 46~47°C). 이를 ampule에 반응량을 맡아 넣고 vacuum line에 걸어 질소 교환 후 진공 중에서 (1.0×10^{-2} mmHg) 액체질소를 이용하여 동결-해동 cycle을 3번 반복하여 deaerate 시킨 후, 미리 vacuum line에 연결된 내경 10mm 혹은 20mm의 중합관을 액체질소 속에 넣어 냉각시킨 상태에서 진공중에서 기상이동 시킨다. 이때 다른 ampule에 넣은 개시제, di-*t*-butyl peroxide(DBPO, 0.20 wt%) 및 연쇄이동제, *n*-butyl mercaptan(NBM, 0.20 wt%)도 위의 MMA와 같은 방법으로 deaerate 시켜서 같은 중합관으로 기상이동 시킨다. 이 중합관을 진공상태에서 불꽃을 이용하여 밀봉한 후 silicon oil bath에서 130°C 항온으로 96시간 반응시키고 150°C에서 24시간 열처리 하여 기포가 전혀 없는 투명한 무정형의 PMMA rod를 얻는다.

광산란 자동 측정. 大塚연구실에서 제작한 광산란 자동 측정장치의 개략도를 Fig. 1에 실었다. 광원은 7mW He-Ne 편광레이저로 파장 6,328 Å의 중편광(V 편광)이 되도록 설치하고, 입사광은 half-mirror에 의해 둘로 나뉘어 하나는

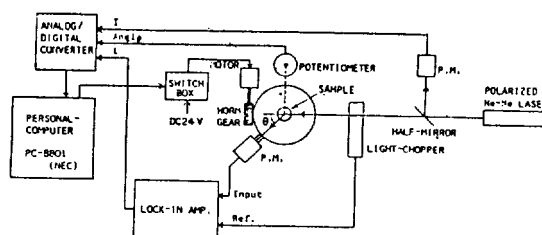


Fig. 1. Light scattering measurement system.

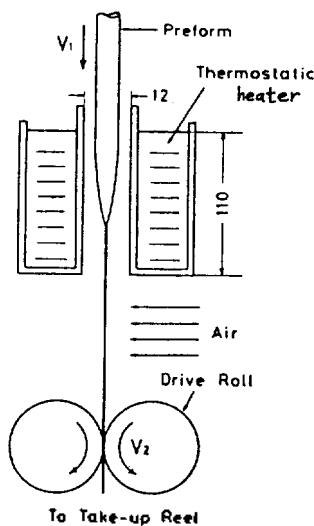


Fig. 2. Schematic representation of the continuous heat drawing apparatus.

레이저광의 보정을 위해 직접 광전증배관에 연결되고 또 하나는 light-chopper를 지나 원통형의 시료관을 수직으로 지나게 되어 있다. 이 때 원통형의 cell과 중심에 놓은 sample rod사이에는 sample과 거의 같은 굴절율을 갖는 immersion oil로 채운다. θ 방향의 산란강도는 pinhole-렌즈-검광자-pinhole을 거쳐 광전자 증배기에 의하여 검출되어 lock-in-amp에 의해 증폭되고 이때 각도 θ 설정 및 측정은 컴퓨터에 의해 자동측정되어 일정 각도 θ 에 대해 200회 측정된 평균값이 얻어져 V 편광에 의한 산란강도 V_{θ} 가 측정된다. 여기서 V 는 검광자의 수직편광을 v 는 입사광의 편광 방향을 나타낸다. 이 때 실내온도는 20~20.5°C를 유지한다.

내경 1mm Fiber로의 열연신. Continuous heat drawing process(Fig. 2)로 spinning하여 fiber를 얻는다.

그림에서의 V_1 은 preformer의 전진속도이고 V_2 는 fiber take-up roller의 속도이다. Drawing ratio, $DR = V_2/V_1 = (r_0/r_d)^2$ 로 구해지며 r_0 는 preformer의 반지름을, r_d 는 fiber의 반지름을 나타낸다. Heater는 자동 제어장치로 항온을 유지하도록 하고 150-280°C 온도범위에서 연신온도를 달리하며 spinning하여 내경 1mm fiber로 뽑는다.

평균굴절률 및 굴절률 분포 측정. 연신온도 및 연신속도를 달리하여 얻은 fiber의 굴절률 및 굴절률분포를 大塚研에서 개발한 Interphako Interference Microscopy(Carl Zeiss aus Jena社)를 이용하여 측정하였다. 직경 1mm의 fiber를 길이 1cm 정도로 절단하여 표면을 MeOH로 씻어 말린 후 sample cell에 넣고 PMMA의 굴절률과 ($nd=1.492$)같이 조절된 immersion oil을 채우고, 간섭 현미경의 대물렌즈 아래 sample board 중심에 올려 놓고 cover glass를 하여 partial splitting과 total splitting technique⁵으로 굴절률 분포를 측정한다.

전송손실(attenuation) 측정. $DR=100$ 의 fiber의 light transmission을 He-Ne 레이저의 6328 Å 파장광으로 cut-and-measure technique^{6,7}을 이용하여 측정하였다. 한 sample에 대해서 30cm씩 절단하여 가며 측정하여 10~20회 절단 측정하였다. 섬유를 지난 광의 세기는 Hamamatsu TV 935 A photomultiplier로 측정되고 입사광 세기의 fluctuation은 half-mirror와 또 다른 photomultiplier를 사용하여 보정하였다.

결과 및 고찰

등방성 폴리머의 광산란의 기초적 연구가 Debye 등에 시작되어^{8,9} PMMA의 경우 광산란 강도가 각도 의존성을 나타냄을 보고한 연구가 있는데^{10,11}, 우리가 얻은 불순물을 거의 포함치 않는 PMMA도 그와 같이 각도 의존성을 보임을 Fig. 3에서 알 수 있다. 이는 고분자 구조의 tacticity 및 고분자량의 폴리머 응집과정 등에서 유발되는 고유한 성질이라고 논의되어 오고 있으나¹² 여기서는 이러한 요인은 고려하지 않았다. 요동설¹³의 이론치로 보고되어진 14 dB/Km(633

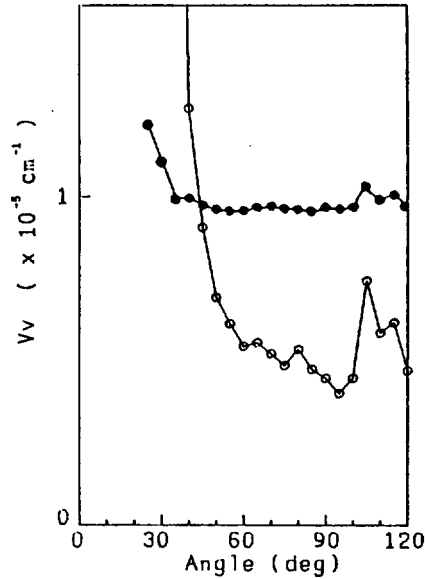


Fig. 3. V_v scattering by PMMA glass polymerized at 130°C for 96 h (O), and by pure benzene (●), $i/I=0.82$.

nm) 보다도 낮은 저산란손실 PMMA를 처음으로 합성한 방법에 따라 제조된 PMMA rod의 산란손실을 검증하여, 각도 의존성을 보이지 않는 벤젠의 그것과 비교하여 Fig. 3에 도시하였다. 우리가 얻은 PMMA rod는 대략 18~20 dB/km 범위의 광산란 손실을 보였다.

연신온도 및 DR에 따른 PMMA fiber의 굴절률. 수차례의 실험을 거쳐 fiber의 nd 와 같도록 oil의 혼합으로 만들어진 immersion oil에 fiber를 잘라 넣고 partial splitting method⁵로 측정하여 fiber 내의 refractive index distribution 및 anisotropic structure에 따른 간섭현상을 조사했다.

Fig. 4에서 광로가 y' 축에서 벗어난 fiber에 index distribution이 있거나 fiber와 immersion oil의 굴절률의 차이로 간섭함에 기인한다. Depolarized light에 의한 fiber의 평균굴절률과 굴절률 분포를 측정하여 Table 1에 적었다.

Fig. 4의 partial splitting method을 간단히 소개하면, shearing 영역 Δy 에서 광로가 수직이 되도록 immersion oil의 굴절률을 조절하여 fiber의 평균굴절률을 구하고, fiber 중심에서의 거리 $y'p$ 에 대한 벗어난 정도 ΔR 을 측정하여

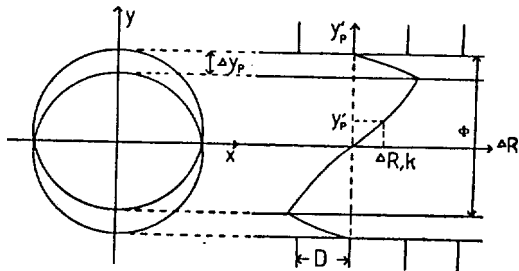


Fig. 4. Scheme of partial splitting method; Δy : shearing distance, ϕ : diameter of the fiber, D : one pitch of light.

Table 1. Average refractive index and index distribution of fibers spinned at various T_d , $DR = 100$

T_d (°C)	n_d (average)	Δ_n
152~220	1.4917~1.4920	8×10^{-4}
237~250	1.4913~1.4909	
260~275	1.4909~1.4906	

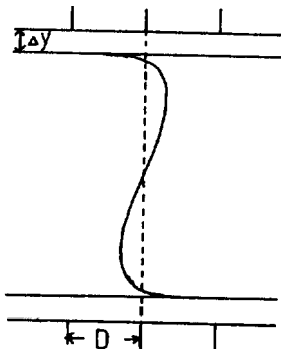


Fig. 5. A sketch of the photograph of refraction of depolarized tungsten light within a fiber at $T_d = 152^\circ\text{C}$, $\Delta y = 30 \mu$.

fiber 중심에서부터 주변까지의 굴절을 분포를 측정한다.

Table 1에서 알 수 있는 것과 같이 연신온도에 의한 큰 굴절을 차는 없으나, T_d 높아짐에 따라 굴절율이 다소 낮아짐은 degradation에 의한 것으로 사료된다. 또한 fiber의 중심부에서부터 주변에 걸쳐 약간의 refractive distribution이 $152\sim 220^\circ\text{C}$ T_d 에서는 반경전역에 걸쳐 나타나고 (Fig. 5), 높은 T_d 에서는 주변에서만 낮아짐을 보임으로서 낮은 T_d 에서는 연신에 의한 미세구조의 이동방성을, 높은 T_d 에서는 주변에 더욱 심한 degradation이 일어났음을 예상할 수 있다.

Table 2. Refractive index distribution of fiber at $T_d = 152^\circ\text{C}$ measured by partial splitting method using vertically polarized light; D : one pitch of light, Δy : shearing distance, N_2 : refractive index of the immersion oil R_p : radius of the fiber, $n(r)$: refractive index at r .

152 C VERTICAL				
INPUT NUMBER 14				
INPUT D = 26.15				
INPUT N2 = 1.4924				
INPUT DELTA Y = .034 (mm)				
INPUT magnification = 111.5				
NC	DX(NC)	R(NC)	RESULT	
1	10	0	N	r(mm)
2	30	.8	0	0
3	35	1.6	1	.0897064
4	40	2.2	2	.269133
5	42	2.65	3	.313994
6	44	2.75	4	.358845
7	46	3	5	.376784
8	48	3.05	6	.394717
9	50	2.95	7	.412648
10	52	2.8	8	.480574
11	54	1.9	9	.448496
12	56	.65	10	.466412
13	57	0	11	.484322
14	58	-2.45	12	.502233
			13	.311189
			14	.520151
				.9683
				.987605
				1.48208
				1.18206
				1.49198
				1.48438
				1.432
				1.48208
				1.49207
				1.48212
				1.19218
				1.48226
				1.49285
				149248
				1.49216
				1.49248

Birefringence. 복굴절율의 편차를 측정코자 각 시료에 수평편광과 수직편광만으로 굴절율의 분포를 측정하니 152°C 와 164°C 에서 연신한 fiber에서는 수평편광에 의한 굴절율이 1.4913인

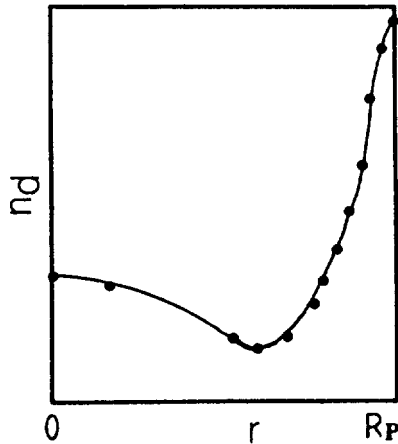


Fig. 6. A diagram of refractive index distribution of fiber at $T_d = 152^\circ\text{C}$, using vertically polarized light.

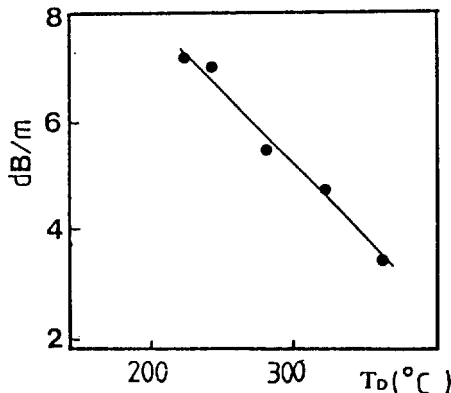


Fig. 7. Effect of T_d on the attenuation in PMMA fiber: DR=100.

데 반해 수직편광에 의한 굴절율은 1.4924로 birefringence가 현저히 나타나고, 220°C 이상의 T_d 에서는 수직편광에서나 수평편광에서나 같은 값을 보임을 알았다. 즉 비교적 높은 T_d 에서는 연신에 의한 orientation은 일어나지 않아 등방성의 amorphous fiber가 얻어짐을 알 수 있었고, 이에 반해 낮은 T_d 의 연신에서는 복굴절율이 생김을 알 수 있었다. 이는 heater 안에 preformer가 지나가는 시간이 길어지고 tension이 커짐에 따라 fiber의 내부구조에 anisotropy effect가 생긴 것으로 사료된다. 이 때 수평편광에 의한 굴절율의 분포는 거의 없었고 수직편광에 의한 굴절율 분포가 $5\sim 6 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타내고 주변으로 갈수록 굴절율이 커짐을 Table 2와 Fig. 6에서 알 수

있다.

이 결과로부터 fiber 축 방향으로 molecule이 orient되어 있음을 쉽게 예상할 수 있으며 주변으로 갈수록 이 효과는 커지게 되고 따라서 굴절율도 높아져 감을 알 수 있었다.

전송손실율(attenuation)은 아직도 $2\sim 8\text{ dB/m}$ 의 높은 값의 분포를 보임을 알 수 있는데 이는 고분자 플라스틱이 갖는 고유의 결함으로 사료되어 더욱 더 연구되어야 할 과제로 생각된다. Fig. 7에서 T_d 가 높아짐에 따라 attenuation은 거의 linear하게 감소함을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과들로부터 continuous heat drawing에 의해 연신된 optical fiber는 비교적 높은 온도에서 연신할수록 refractive index distribution 및 birefringence에서 등방성의 amorphous 구조에 가깝게 되고 그 전송손실율도 낮아짐을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. 井手文雄, 山本隆, 高分子, 33, 835(1984).
2. 戒能俊邦, 神宮寺要, 奈良茂男, 信學總合全大, 豫稿 996(1982).
3. T. Kaino, M. Fujiki, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, 52, 7061 (1981).
4. Y. Ohtsuka, Y. Koike, H. Awaji, and N. Tanio, *Kobunshi Ronbunshu*, 42(4), 265-271 (1985).
5. Y. Ohtsuka and Y. Koike, *Appl. Opt.*, 19, 2866 (1980).
6. M. Haas, J. W. Davison, P. H. Klein, and L. L. Boyer, *J. Appl. Phys.*, 45, 3959 (1974).
7. T. F. Deutsch, *Appl. Phys. Lett.*, 25, 109 (1974).
8. P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20, 518 (1949).
9. P. Debye, H.R. Anderson, and H. Bramberger, *J. Appl. Phys.*, 28, 679 (1957).
10. R. E. Judd and B. Crist, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 18, 717 (1980).
11. M. Dettenmaier and E. W. Fischer, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 251, 922 (1973).
12. 大塚保治, 小池康博, 淡路治子, 高分子論文集, 42(4), 265(1985).
13. A. Einstein, *Ann. Phys.*, 33, 1275 (1910).