

## 무정형 고분자의 레올로지와 복굴절 (II)

황 의 정

### 4. 유리전이영역 및 유리상영역에 있어서 무정형 고분자의 복굴절

#### 4.1 유리상태에서의 복굴절과 고분자의 배향

복굴절과 고분자쇄의 배향도의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta n = \Delta n_0 \langle P_2 \rangle \quad (9)$$

여기서,  $\Delta n_0$ 는 고유복굴절이며 계가 고무상태에 있는 경우에는,  $C_F$ 와 같이 분자구조로부터 평가할 수 있다.  $\langle P_2 \rangle$ 는 고분자쇄의 배향도이다.

Wu는 유리전이점보다 고온과 저온에서 폴리카보네이트를 연신하여, 복굴절과  $\langle P_2 \rangle$ 를 X선 산란으로부터 측정하였다.<sup>73</sup> 결과를 그림 16에 나타냈다. 어느 경우든 식 (9)식이 성립하지만,  $\Delta n_0$ 는 저온(유리상태) 쪽이 크게 되어 겉보기상 고유복굴절이 증가하였다. 이것은  $T_g$ 보다 고온에서는, 세그먼트 레벨의 운동이 허용되지만, 저온에서는 운동할 수 없어 주쇄 결합각의 벌어짐에 의한 여분의 복굴절이 발생하기 때문인 것으로 설명하고 있다. 이 결합의 벌어짐에 의한 효과는 Heymans에 의해 이론적 평가가 시도되어 있다.<sup>74</sup> 이와 같이 유리상영역에서의 복굴절을, 2개의 변형기구(mechanism)로 설명하려고 하는 이론적 시도는 어느 정도 되어 있다.

유리상태에서의 복굴절에 관해서는 폴리카보네이트를 이용한 연구가 많으며, 폴리카보네이트의 복굴절은  $T_g$ 보다 충분히 저온에서는 변형속도의 의존성이 없고, 단지 온도만으로 결정된다.<sup>75</sup> 이와 같은 경우에는 비교적 용이하게 이론의 구축이 가능하여, Koenen 등은<sup>75</sup> 고체의 변형을 2개의 항의 합으로 나타내고 있다. 즉, 고체 영률의

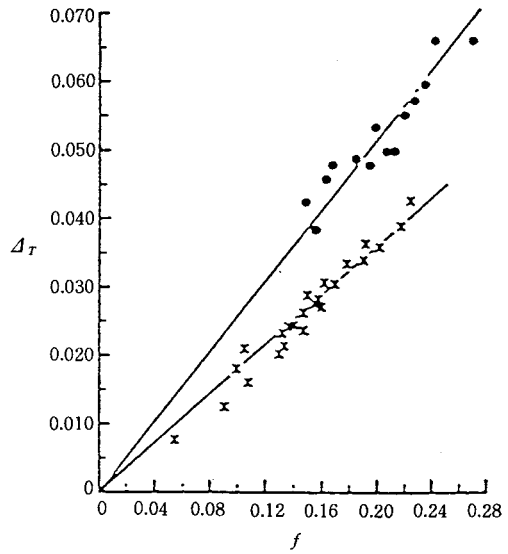


그림 16. 폴리카보네이트를 유리전이온도  $T_g$ 보다 고온과 저온에서 연신시킨 경우의 배향함수  $f$ 와 복굴절  $\Delta n$ 의 관계. 검은 점은  $T_g$ 보다 저온에서, x는  $T_g$ 보다 고온에서의 결과.

변형의존성을

$$E(\lambda) = E_0 \exp\{-(\lambda-1)/\epsilon\} \quad (10)$$

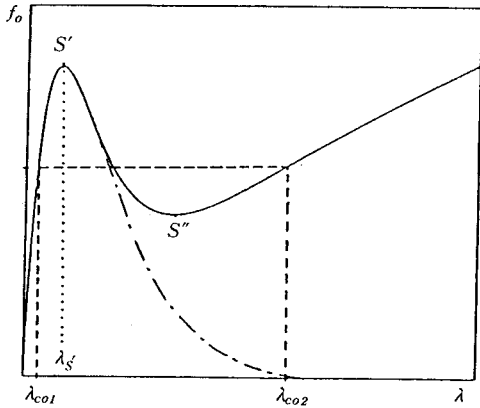
로 하여, 응력을,

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}) + E_0(\lambda-1) \exp\{-(\lambda-1)/\epsilon\} \quad (11)$$

로 나타낸 후, 제 1항은 배향에 의한 것, 제 2항은 고체의 변형에 의한 응력으로 가정하였다.  $\sigma$  거동의 모식도를

### Rheology and Birefringence of Amorphous Polymers (II)

전북대학교 신소재공학부 (Eui-Jeong Hwang, Department of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea)



**그림 17.** Konenon 등에 의한 유리상 고분자의 연신응력-변형곡선. 일점파선은 고체변형에 의한 응력.  $\lambda$ 와 연신비,  $\epsilon$ 와 항복변형(yield strain).  $S'$ 로부터  $S''$ 에는 계가 불안정하게 되기 때문에  $\lambda_{c01}$ 로부터  $\lambda_{c02}$ 는 높이  $f_0$ 의 파선을 통과한다.

**그림 17**에 나타냈다. 고체변형에 의한 복굴절은, 체적변형에 비례한다고 생각하면, 복굴절은

$$\Delta n = \Delta n_0 \langle P_2 \rangle + \Delta n_s [1 - \{1 + (\lambda - 1)/\epsilon\} \times \exp\{-(\lambda - 1)/\epsilon\}]^{1/2} \quad (12)$$

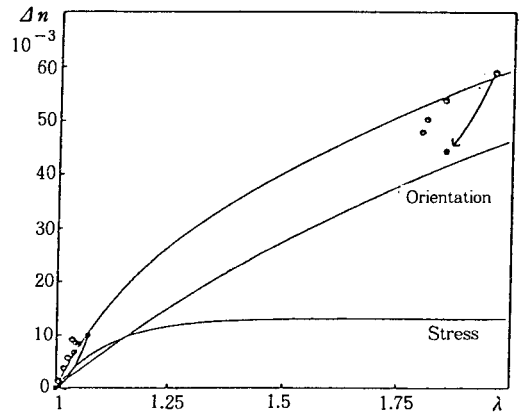
으로 쓸 수 있다. 여기서  $\Delta n_s$ 는 고체 변형에 의해 생기는 복굴절을 특징짓는 양이다. **그림 18**에  $\Delta n$ 의  $\lambda$ 의존성을 나타냈다.

이와 같은 유리상태에서의 복굴절을 주쇄배향과 스트레인에 의해 생긴 여분의 복굴절의 합으로 나타내려고 하는 시도는, 어느 경우든 시간변화가 없는 경우에만 가능하며,  $T_g$  부근 등의 점탄성의 시간의존성이 현저한 곳에서는 불충분하다.

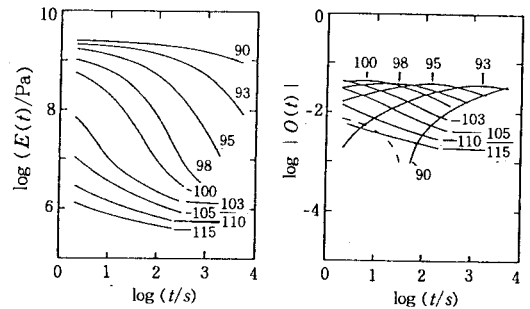
#### 4.2 유리전이영역에 있어서 고분자의 점탄성의 문제점

**1.3절**에서 서술한 것처럼, 흐름응력-광학법칙은 유리 전이에 접근하면 성립하지 않으며 응력과 복굴절의 관계는 복잡하다. 한 예로서, 폴리스티렌의  $T_g$  부근에서의 영률  $E(t)$ 과 스트레인-광학계수  $O(t)$ (복굴절을 스트레인으로 나눈 값)의 시간의존성을 **그림 19**에 나타냈다.<sup>76</sup> 온도의 저하와 함께 영률은 증가하고 있다. 한편, 스트레인-광학계수는 고온영역에서는 음이지만, 온도의 저하와 함께 극대를 나타낸 후 양으로 부호가 변화한다. 전이영역에서는 복굴절의 변화는 복잡하여 응력-광학법칙이 성립하지 않는 것을 명확히 알 수 있다.

이러한 유리전이 영역에 있어서 복굴절의 거동의 복잡함은 단순히 복굴절만이 아니고, 점탄성에서도 나타난다. 예를 들면, 유리전이영역에서의 시간-온도 환산칙의 파괴를 들 수 있다.<sup>77</sup> 전이영역에서의 점탄성의 매우 정밀한 측정으로부터, 장시간 영역에서의 분자운동과 관계한



**그림 18.** 폴리카보네이트를 연신시킨 경우의 복굴절. 그림 중의 맨 위의 곡선은 이론에 의한 예측치. Orientation은 배향에 의한 복굴절을, stress는 고체변형에 의한 복굴절을 나타냄.



**그림 19.** 폴리스티렌의 연신응력과 복굴절의 완화곡선.

양인 점도와 전이영역에서의 회복컴플라이언스가 다른 온도의존성을 갖는 것을 나타내, 모든 분자운동이 같은 온도의존성을 갖는다고 가정할 시간-온도 환산칙이 엄밀히는 적용할 수 없다는 것이 명확해졌다. 이것은 전이영역의 완화기구와 흐름영역에서의 완화기구의 진짜과정이라는 것을 의미한다.

유리전이영역에서의 분자론은 유리전이의 본질과 직접 관계가 있다. 현재, 이론적으로 전이영역에서의 고분자의 분자운동에 관해서 가장 넓게 받아들여지고 있는 이론은, bead-spring모델에 기초한 것이다.<sup>78</sup> 그러나, 실험치로부터 계산된 세그먼트의 크기가 너무 작아 현실적이지 못하다. 현재에도, 유리전이를 기술하는 만족할 만한 분자운동 모델은 없다고 할 수 있다.

#### 4.3 유리전이영역에서의 복굴절의 현상론

복굴절에 대해서도 점탄성과 마찬가지로 현상론을 구축할 수가 있다.<sup>79</sup> 단축 연신변형에서 변형(스트레인)이 미소한 경우의 연신응력을 고찰할 때, 선형점탄성의 현상론에서는 응력과 변형을 Boltzmann의 중첩원리를 이용하여 나타낸다.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-s) \frac{d\varepsilon(s)}{dt} ds \quad (13)$$

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t D(t-s) \frac{d\sigma(s)}{dt} ds \quad (14)$$

여기서,  $E(t)$ 는 영률,  $D(t)$ 는 연신 크립 컴플라이언스이며, 각각 응력완화와 크립시험으로부터 구할 수가 있다. 스트레인과 응력을 자극과 응답이라고 할 경우에, 복굴절에 대하여 같은 형태로 선형응답의 식을 유도할 수 있다.

$$\Delta n(t) = \int_{-\infty}^t O^R(t-s) \frac{d\varepsilon(s)}{dt} ds \quad (15)$$

$$\Delta n(t) = \int_{-\infty}^t C^C(t-s) \frac{d\sigma(s)}{dt} ds \quad (16)$$

여기서  $O^R(t)$ 는 응력완화 시에 있어서 스트레인에 대한 복굴절의 비로, 스트레인 광학계수로 불리운다.  $C^C(t)$ 는, 크립시험을 행한 경우의 응력에 대한 복굴절의 비로, 이하 크립응력-광학계수라고 부르기로 한다.

응력완화 시의 응력-광학계수를 다음 식으로 정의한다.

$$C^R(t) = O^R(t)/E(t) \quad (17)$$

흐름영역과 고무상 평단영역에서는 응력-광학법칙이 성립하며,  $C^R(t)$ 는 시간에 의존하지 않는 상수이다. 단,  $C^R(t)$ 와  $C^C(t)$ 는 다른 양인 것에 주의할 필요가 있다. 같은 형태로 크립 시의 스트레인 광학계수를 다음 식으로 정의한다.

$$O^C(t) = C^C(t)/D(t) \quad (18)$$

일정응력  $\sigma_0$ 에서 크립시험을 행하면, 복굴절은  $C^C(t)\sigma_0$ , 스트레인은  $D(t)\sigma_0$ 로 주어진다. 식 (14)를 고려하면,  $C^C(t)$ 와  $O^R(t)$ 는 다음과 같은 형태가 된다.

$$C^C(t) = \int_0^t O^R(t-s) \frac{dD(s)}{dt} ds \quad (19)$$

$$O^R(t) = \int_0^t C^C(t-s) \frac{dE(s)}{dt} ds \quad (20)$$

스트레인을 다음 식과 같이 하여 동적 측정을 행한 경우,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (21)$$

응력과 복굴절은,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (22)$$

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \sin(\omega t + \delta_B) \quad (23)$$

로 쓸 수 있다. 복소영률  $E^*(\omega) = E'(\omega) + E''(\omega)$ , 복소스트레인 광학계수  $O^*(\omega) = O'(\omega) + O''(\omega)$ , 복소응력-광학계수  $C^*(\omega) = C'(\omega) + C''(\omega)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$E' = \sigma_0/\varepsilon_0 \cos \delta, \quad E'' = \sigma_0/\varepsilon_0 \sin \delta \quad (24)$$

$$O' = \Delta n_0/\varepsilon_0 \cos \delta_B, \quad O'' = \Delta n_0/\varepsilon_0 \sin \delta_B \quad (25)$$

$$C' = \Delta n_0/\sigma_0 \cos(\delta_B - \delta),$$

$$C'' = \Delta n_0/\sigma_0 \sin(\delta_B - \delta) \quad (26)$$

$E^*(\omega)$ ,  $O^*(\omega)$ ,  $C^*(\omega)$ 는, 각각  $E(t)$ ,  $O^R(t)$ ,  $C^C(t)$ 를 Fourier 변환한 것이다. 이하에서는, 응력완화 만에 한정하므로 첨자  $R$ 은 생략한다. 식 (16)으로부터 복굴절을 계산하기 위하여, 폴리카보네이트의 크립 시의 복굴절이 Wimberger-Friedl에 의해 측정되었다.<sup>80</sup>

#### 4.4 수정응력-광학법칙

유리전이영역에서는 고분자 영률이 로그 스케일로 3행 이상 변화한다. 앞에서 기술한 것처럼, 고무상영역에서의 탄성이 세그먼트의 배향에 의한 엔트로피 탄성인 것에 대해서, 유리상영역에서는 공유결합의 스트레인과 그 회전 등에 의한 에너지 탄성이 관여한다. Stein은 유리전이영역에서의 응력-광학계수의 변화를 탄성 발생기구의 변화와 관계지을 수 있음을 시사하였다. Read는 여러 종류의 고분자의 동적 복굴절의 측정결과로부터, 이들의 결과가 비평형상태에서의 응력을 에너지항과 엔트로피항으로 분리할 수 있음을 시사하였다.<sup>82</sup> Priss는 유리전이영역에서는 배향과 스트레인에 의한 2개의 탄성발생기구가 변화하는 것이라고 생각하여 광탄성법칙의 수정을 시도하였다.<sup>83</sup> 비평형상태에서의 응력 중, 에너지와 엔트로피에 의한 기여를 각각  $\sigma_e$ ,  $\sigma_s$ 로 하여, 각각에 응력-광학법칙이 성립한다고 하면,

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) + \sigma_s(t) \quad (27)$$

$$\Delta n(t) = C_e \sigma_e(t) + C_s \sigma_s(t) \quad (28)$$

로 쓸 수 있다. 유리상영역에서는 열운동이 제한되어 있기 때문에 엔트로피에 의한 응력  $\sigma_s$ 가 0이라고 생각하면,

식 (27), (28)은 식 (1)이 되어,  $C_s=C_p$ 이다.  $C_s$ 는 고분자쇄의 배향에 의한 것이므로  $C_F$ 와 일치한다. 고무상 영역에서도 에너지 탄성에 의한 미소한  $\sigma_e$ 가 존재하나  $\sigma_s$ 에 비해서 무시할 수 있다고 하면 근사적으로  $C_s=C_F$ 가 된다.

식 (27), (28)은 Read에 의해 다른 해석이 주어져 동적측정결과에 대하여 적용되어 있다.<sup>84</sup> Read는 고무상영역에서의 응력을 고분자쇄의 배향에 의한 것으로, 유리상영역에서의 응력을 세그먼트의 스트레인에 의한 것이라고 생각하였다.

$$\sigma(t) = \sigma_d(t) + \sigma_o(t) \quad (29)$$

$$\Delta n(t) = C_d \sigma_d(t) + C_o \sigma_o(t) \quad (30)$$

여기서, 첨자  $o$ 와  $d$ 는, 각각 배향(orientation)과 비틀림(distortion)을 나타낸다. **그림 20**과 같이, 유리상영역에서는  $\sigma_o=0$ 이라고 생각하면, 식 (29), (30)은 식 (1)이 된다. 한편, 고무상영역에서는,  $\sigma_d=0$ 으로 식 (4)으로 귀착한다. 실질적으로 Priss 등과 Read의 계수 선택 방법은 동일하며 얻어진 결과도 같기 때문에, 이하에서는 식 (27), (28)과 식 (29), (30)을 구별하지 않는다.  $E(t)$ 와  $O(t)$ 을 이용하여 다시 나타내면,

$$E(t) = E_d(t) + E_o(t) \quad (31)$$

$$O(t) = C_d E_d(t) + C_o E_o(t) \quad (32)$$

로 쓸 수가 있다. 이 식은 최근에 Nagasawa 등에 의해 폴리스티렌에 적용되어 있다.<sup>85</sup>

동적측정의 경우, Priss와 Read의 수정응력-광학법칙은,

$$E^*(\omega) = E^*_d(\omega) + E^*_o(\omega) \quad (31)$$

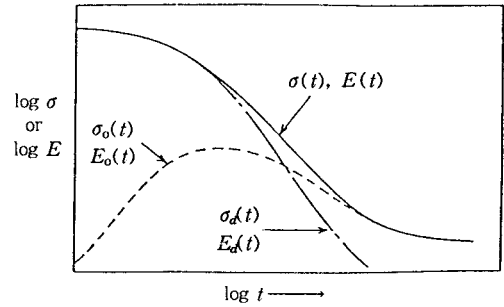
$$O^*(\omega) = C_d E^*_d(\omega) + C_o E^*_o(\omega) \quad (32)$$

가 되며, 이 식으로부터 구해진  $o$ 성분과  $d$ 성분을 **그림 21**에 나타냈다.

유사한 형식이 Inoue 등에 의해 제안되어 있는데 계수의 선택방법이 다르다.<sup>86</sup> 그들은 폴리스티렌의 동적 복굴절측정을 행하여, 복소스트레인 광학계수의 허수부와 복소응력의 허수부의 비가 유리상영역에서 상수가 되는 것을 발견하였다.

$$O''(\omega) = C_G E'' \quad (\text{in glassy state}) \quad (35)$$

그들은 이 비례계수를 이용한 다음 식의 수정응력-광학



**그림 20.** 응력(탄성률)의 배향과 변형에 의한 성분으로 분해한 곡선.

법칙을 제안하고 있다.

$$\sigma(t) = \sigma_G(t) + \sigma_R(t) \quad (36)$$

$$\Delta n(t) = C_G \sigma_G(t) + C_R \sigma_R(t) \quad (37)$$

여기서, 첨자  $R$ 과  $G$ 는, 각각 고무상(rubbery)영역과 유리상(glassy)영역을 나타낸다.  $C_R=C_F$ 이고,  $C_G=O'(\omega)/E''(\omega)$  (in glassy state)이다. 이것은 형식상 식 (29), (30)과 같다. 고무상상태에서는,  $\sigma_G(\omega) \rightarrow 0$ 로 생각하는 것은 같으나, 유리상상태에서는 완전히  $\sigma_R(\omega) \rightarrow 0$ 이 된다고는 생각하지 않는 것이다. 식 (36), (37)을 동적측정의 경우로 다시 쓰면,

$$E'(\omega) = E'_G(\omega) + E'_R(\omega),$$

$$E''(\omega) = E''_G(\omega) + E''_R(\omega) \quad (38)$$

$$O'(\omega) = C_G E'_G(\omega) + C_R E'_R(\omega),$$

$$O''(\omega) = C_G E''_G(\omega) + C_R E''_R(\omega) \quad (39)$$

가 된다. 유리상상태에서  $C_R$ 이 0이 아닌 상수라고 생각하면, 즉  $R$ 성분의 완화는 발생하지 않는다고 하면,  $E' \neq 0$ ,  $E''_R \rightarrow 0$ 으로 생각할 수 있다. 이와 같은 경우에는  $E'(\omega)$ 와  $O'(\omega)$ 에는 비례관계는 성립하지 않지만, 허수부는  $O''(\omega) = C_G E''(\omega)$ 가 되어 비례관계가 성립한다. **그림 19**의 결과에 대한 식 (36), (37)에 의한 해석결과를 **그림 22**에 나타냈다.<sup>86</sup> 여기서,  $C_R = -5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 이며,  $C_G$ 는 동적측정으로부터 정해진  $3.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 을 이용하고 있다.  $E_G$ 는 유리상영역에서의 응력의 거의 전부를 차지하며, 유리상영역에서의 역학적 성질을 결정하는 것을 알 수 있다.  $R$ 성분은 전이영역의 장시간 영역으로부터 고무상영역에서 지배적으로 되어, 고무상 흐름영역에서의 점탄성을 결정한다.

여기서 나타낸 2개의 수정응력-광학법칙의 차이는 광

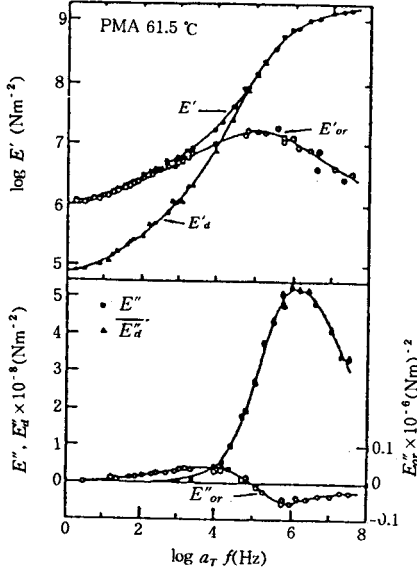


그림 21. Read의 수정응력-광학법칙에 의한 결과.

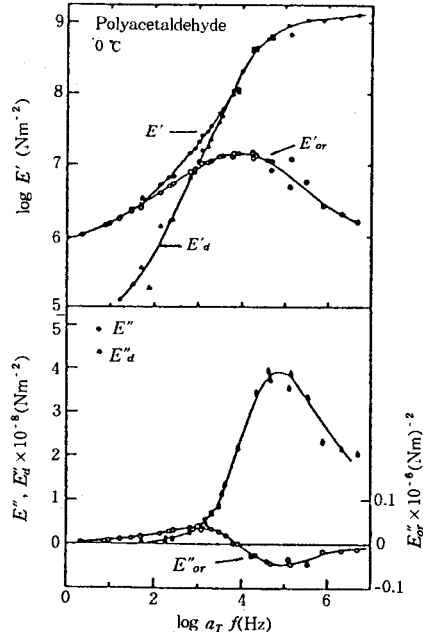


그림 23. Read의 방법에 의한 해석.

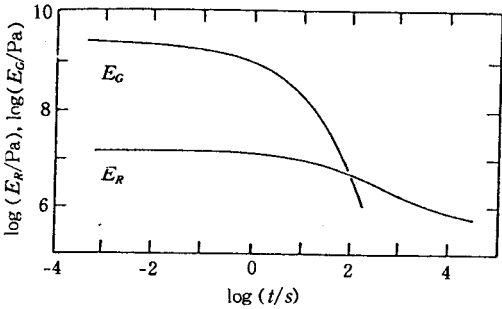
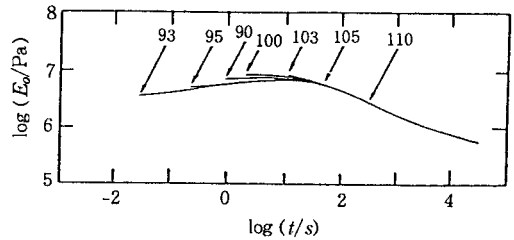


그림 22. 수정응력-광학법칙 식 (36), (37)에 의한 해석.



학계수의 결정방법과 그것에 의해 구해진 성분함수의 거동에서 다르다. 이것을 보기 위해, 같은 폴리스티렌에 대해서 행해진 식 (31), (32)에 의한 해석결과를<sup>87</sup> 그림 23에 나타냈다. 여기서,  $C_0 = C_R$ ,  $C_d = 8.8 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 로 하였다. 해석 결과,  $E_G(t)$ 와  $E_d(t)$ 의 사이에는 큰 차이가 없으나,  $E_G(t)$ 와  $E_d(t)$ 는 차이를 보였다.  $E_0(t)$ 는 각 온도에서의 결과가 장시간 영역에서 겹치도록 시간축 방향으로 이동하였다. 함수  $E_R(t)$ 는 유리영역에서 상수가 되는 것에 반해,  $E_0(t)$ 는 유리상영역에서 전이영역에 걸쳐 시간과 함께 증가하고, 전이영역에서 최대치를 나타낸다. 이것은 유리영역에서  $E_0(t) = 0$ 라고 가정했기 때문이다. 그러나  $E_0(t)$ 로부터 구해진 완화 스펙트럼은 유리상영역에서 음이된다. 이것은 유리상영역에서는 열운동이 제한되어 있기 때문에 에트로프 탄성은 없지만, 시간 스케일이 커짐에 따라서 에너지 탄성으로부터 엔트로피 탄성으로의 전환이 발생한다고 설명하고 있다. 그러나, 곱  $C_0 \sigma_0(t)$ 는 세그먼트의 배향에 의한 복굴절을 나타

내는 양인데, 이것이 유리상영역에서 0이 되어 배향이 발생하지 않는다고 하는 것은 생각하기 어렵다.

두번째의 중요한 점은  $\sigma_R$ 과  $\sigma_G$ 는 열역학적으로는 단순한 것에 대해서,  $\sigma_0$ 와  $\sigma_d$ 는 그렇지 않으며 시간-온도 환산칙의 적용이 불가능하다. 성분 함수가 열역학적으로 단순히 되어야 할 필요는 전혀 없지만, 식 (36), (37)에 의한 해석 쪽이 결과가 단순하게 되어, 해석 결과를 응용하기 쉬운 잇점이 있다.

#### 4.5 수정응력-광학법칙에 의한 해석

Inoue 등에 의한 수정응력-광학법칙(modified stress-optical rule; MSOR)을 이용한 해석법은 유리전이영역에서의 점탄성을 조사하기에 유효한 방법이다. 이 방법은 각종의 고분자계에 적용되었고, 또한 변형량이 큰 비선형 점탄성이 나타나는 경우에도 적용되어 있다.<sup>88-92</sup> 이하에 이들의 연구로부터 얻어진 결과를 요약한다.

폴리스티렌의 R성분으로부터 완화 스펙트럼을 계산하면, 그 결과는 비드-스프링 모델과 잘 일치한다.  $E'_R$ 의 고주파수 영역에 있어서 극한치  $E'_R(\infty)$ 은, 세그먼트의

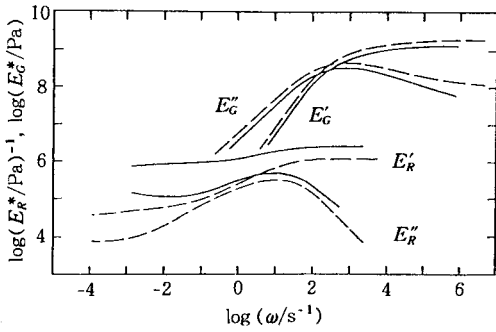


그림 24. PC에 대한 수정응력-광학법칙에 의한 해석. 파선은 PS의 결과.

크기와 관계지을 수 있는데,  $E'_R(\infty)$ 로부터 구한 세그먼트의 분자량은 폴리스티렌의 경우에는 약 900이 되어, 그 값은 희박용액의 연구로부터 얻어져 있는 값과 모순되지는 않는다. 이상의 결과는 R성분이 통계적 세그먼트의 운동에 의한 것인 것을 나타내고 있다.

폴리카보네이트의 동적측정결과에 대해서, MSOR식을 이용해서 해석한 결과를 그림 24에 나타냈다. 비교를 위하여 폴리스티렌의 결과도 파선으로 나타냈다. 어느 경우이든, G성분은 유리상영역에서의 물성에 크게 기여한다. 두 고분자에서  $E'_G$ 의 높이는 PS쪽이 약 1.5배 높다. G성분의 높이는 고분자 종류에 따라 다르나 그 형태(주파수 의존성)는 매우 유사하다. 고주파수 영역에서의  $E''_G$ 의 차이는, 폴리스티렌에는  $\beta$ 분산의 기여가 미소하게 나타나 있다고 생각된다. 다른 고분자종의 측정으로부터도, G성분은 보편적인 함수형을 하고 있는 것으로 나타났다.

한편, R성분함수의 차이, 즉 고주파수 영역에서의  $E'_R$ 의 높이의 차와 고무상 평단부의 높이의 차로 대표된 것처럼, 고분자의 분자구조에 강하게 의존하고 있다. 폴리카보네이트쪽이  $E'_R(\infty)$ 의 값이 약 2배 크다. 이것은 폴리카보네이트쇄의 쪽이 굴곡성이 풍부한 것을 나타내고 있는데 희박용액에서의 연구결과와 일치하고 있다. 표 1에 지금까지 측정된 고분자의 특성치를 나타냈다.

R과 G성분함수는 열레올로지적으로 단순하며, 또한 그들의 온도의존성은 서로 다르다. 그림 25에, 폴리스티렌의 R과 G성분의 이동인자  $a_T$ 의 온도의존성을 나타냈다. G성분 쪽이 온도의존성이 강한 것을 알 수 있다. 폴리스티렌의 경우, R성분의 온도의존성은 점도의 그것과 일치하고, 이것은 R성분이 세그먼트의 운동이라고 하는 해석을 강하게 지지한다. R과 G성분의 온도의존성이 다르기 때문에 그 선형결합에서 얻어진 유리전이영역의 점탄성 함수와 복굴절은 열레올로지적으로 단순하지 않다. 이것은 유리전이영역에서의 시간-온도 환산칙이 파괴되는 것을 잘 설명하고 있다. 이것을 보기 위하여, R과 G성분과 그 온도의존성으로부터 계산한 116 °C(실선)와 100 °C(파선)에 있어서 폴리스티렌의  $E(t)$ 와  $O(t)$ 를

표 1. 무정형 고분자의 탄성율과 응력-광학계수. 각각의 계수의 정의에 대해서는 본문을 참조

Polymer	$E'_R(\infty)$	$E'_G(\infty)$	$C_R$	$C_G$
PS	12	2500	-5000	32
PMS	16	2300	-3400	20
PES	26	1900	4300	40
PEI	24	1700	8500	35
PSF	27	1800	4900	33
PC-A(Bisphenol A)	26	1500	4700	35
PC-B(Bisphenol AP)	21	1350	3300	27
PAr	53	1150	900	31
U-Polymer	27	1120	6800	38
U-AP	25	910	2800	45
PEN	34	1640	4000	15

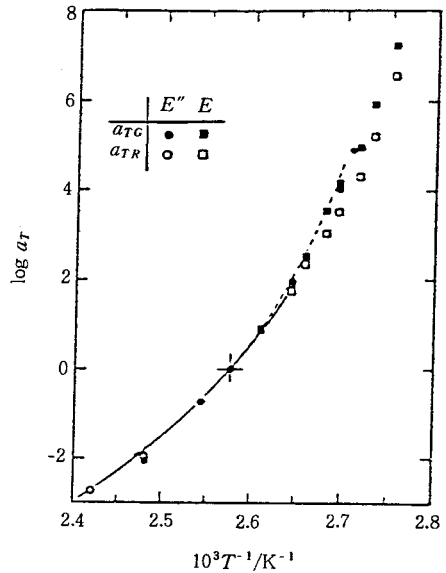


그림 25. G와 R성분의 온도의존성.

그림 26에 나타냈다. 여기서는 2개의 온도에서의 G성분이 겹치도록 횡축으로 이동시킨 것이다. 전이영역에서는 각각의 곡선의 형태가 다른 것을 알 수 있다. 특히,  $O(t)$ 에서는 극대의 높이가 온도의 저하와 함께 감소하고 있다. 한편,  $E(t)$ 에서는 전이영역의 장시간 영역에서, 2개의 온도에 있어서 곡선의 형태가 달라져 있지만, 정밀한 실험이 아니면 이러한 차이를 구별해 내기 어렵다는 것을 알 수 있다.

표 1을 보면, R성분의 응력-광학계수  $C_R$ 은 세그먼트의 구조에 의해 결정되며 양 혹은 음의 값을 취한다. 표에 나타낸 고분자는 모두 벤젠환을 포함하는데, 주쇄의 골격구조에 포함하는 것은 양의 값, 측쇄로 포함하는 것은 음의 된다.  $C_G$ 는 어느 경우든 거의  $3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  정도의 양의 값을 갖고 분자구조에는 거의 의존하지 않는 것으로 추정된다. 고분자의 종류에 의한 복굴절의 여러가

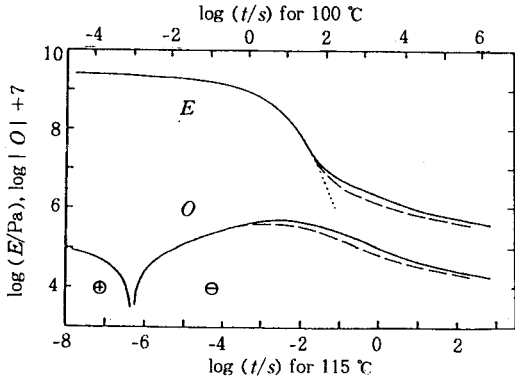


그림 26. 100 °C와 116 °C에 있어서의 폴리스티렌의 완화탄성을  $E(t)$ 와 스트레인-광학계수  $O(t)$ .

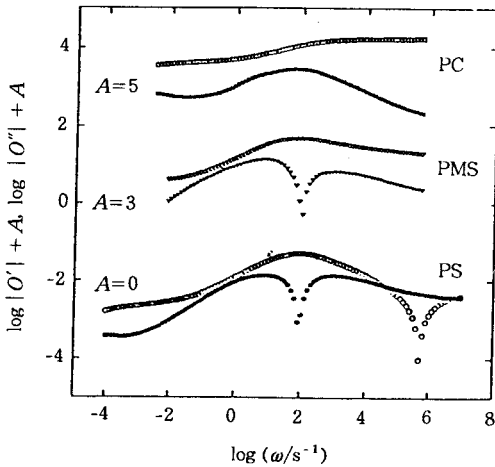


그림 27. PS, PC, PMS의 복소스트레인 광학계수. 검은 점은  $O(\omega)$ 를, 공점은  $O'(\omega)$ 를 나타낸다.

지 완화거동은  $C_G$ 와  $C_R$ 의 조합에 의하여 기계적 물성치로부터 계산할 수 있다. 성분함수와 응력-광학계수로부터 계산한 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리( $\alpha$ -메틸스티렌)의  $O^*(\omega)$ 의 주파수 의존성을 그림 27에 나타냈다.  $E_G^*(\omega)$ 와  $E_R^*(\omega)$ 는 이들의 고분자에서 별로 변하지 않는데,  $O^*(\omega)$ 의 거동은 3종류의 고분자에서 크게 다른 것을 알 수 있다.

## 5. 결 언

본고에서 고분자의 점탄성에 관한 복굴절의 문제를 들었다. 유변학 연구자들에게 고분자 흐름영역의 동역학은 상당히 잘 이해되었다고 할 수 있다. 거기에 비해 유리전이영역과 유리상영역에서의 점탄성은 오래된 연구 주제이면서도 아직 미지의 부분이 많다. 복굴절 측정의

이용도 오랜 역사가 있어 연구 주제가 한정되었다고 할 수 있지만, 앞에서 고찰한 바와 같이 아직도 명확히 밝혀지지 않은 문제가 많아, 광학측정기와 기술의 향상과 더불어 복굴절을 이용한 측정은 고분자 레올로지 연구에 중요한 역할을 할 것이다. 금후, 동적 복굴절 측정과 더불어, 유전, NMR 등의 해석을 공유함으로써, 유리전이 및 유리상영역의 점탄성이 더욱 명확해질 것이며 고분자 가공분야의 발전에 기여하게 될 것이다.

## 참 고 문 헌

1. D. Brewster, *Trans. Roy. Soc. (London)*, p. 156 (1816).
2. A. A. Askadskii, *Polymer YearBook IV*, 126 (1987).
3. W. Kuhn, *Kolloid Z.*, **68**, 2(1934); W. Kuhn and F. Grun, *Kolloid Z.*, **101**, 248 (1942); W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **1**, 360 (1969).
4. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Ch. 10, Clarendon Press, Oxford, 1958.
5. R. S. Stein and A. Y. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, **11**, 285 (1952).
6. B. Erman, and P. J. Flory, *Macromolecules*, **16**, 1601 (1983).
7. B. Erman, and P. J. Flory, *Macromolecules*, **16**, 1607 (1983).
8. V. Galiantatos, *Macromolecules*, **23**, 186 (1990).
9. V. Galiantatos, *Macromolecules*, **23**, 3817(1990).
10. M. E. Mach, "Optisch-Akustische Versuche", Calve, Prague, 1983.
11. V. N. Tsvetkov, "Newer Method of Polymer Characterization", p. 563, Inter-science, New York, 1964.
12. A. S. Lodge, *Nature*, **4487**, 838 (1955).
13. W. Philipoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **4**, 159 (1960).
14. W. Philipoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **4**, 169 (1960).
15. See for example, H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence" Springer-Verlag, Berlin, 1983.
16. K. Osaki, *Nihon Redogii Gakkaishi*, **9**, 139 (1981).
17. J. A. Kornfield, G. G. Fuller, and D. S. Pearson, *Rheol. Acta*, **29**, 150 (1990).
18. K. Osaki, E. Takatori, M. Ueda, T. Kotaka, and H. Ohnuma, *Macromolecules*, **22**, 2457 (1989).
19. T. Inoue, S. Sibasaki, and K. Osaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **69**, 67 (1991).
20. A. Lee and R. P. Wool, *Macromolecules*, **20**, 1924 (1987).
21. J. F. Tassin, L. Monnerie, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **21**, 240, 4 (1988).
22. C. M. Ylitalo, G. G. Fuller, V. Abets, R. Stadler, and D. S. Pearson, *Rheol. Acta*, **29**, 543 (1990).
23. J. A. Kornfield, G. G. Fuller, and D. S. Pearson, *Macromolecules*, **22**, 1334 (1989).
24. J. A. Kornfield, G. G. Fuller, and D. S. Pearson, *Macromolecules*, **24**, 5429 (1991).
25. W. M. Prest, US Pat. 4373065 (Feb. 8, 1983).
26. B. R. Hahn and J. H. Wendorff, *Polymer*, **26**, 1619 (1985).
27. H. Saito, M. Takahasi, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Phys.*

- Ed.*, 26, 1761 (1988).
28. H. Saito, M. Takahasi, and T. Inoue, *Macromolecules*, **24**, 6536 (1991).
  29. H. Saito, M. Takahasi, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **29**, 1541 (1991).
  30. H. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1629 (1987).
  31. I. Noda, *Applied Spectroscopy*, **44**, 550 (1990).
  32. R. L. Ballman and H. L. Toor, *Modern Plastics*, **38**(Oct), 113 (1960).
  33. Z. BakerdJian and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 96 (1977).
  34. M. R. Kamalm and V. Tan, *SEP Technical Papers*, **24**, 121 (1978).
  35. M. Fleissner, *Kunststoffe*, **63**, 597 (1973).
  36. J. S. L. Wales, "The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts", Delft University Press, 1976.
  37. J. S. L. Wales, Jr. J. van Leeuwen, and R. van der Vijgh, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 358 (1972).
  38. W. Dietz and J. L. White, *Rheol. Acta*, **17**, 676 (1978).
  39. T. Matsumoto and D. C. Bogue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1663 (1977).
  40. K. Oda, J. L. White, and E. S. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 53 (1978).
  41. D. A. Carey, C. J. Wust Jr., and D. C. Bogue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 575 (1980).
  42. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1753 (1974).
  43. H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **16**, 327 (1977).
  44. H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **18**, 693 (1979).
  45. J. Greener and G. H. Pearson, *J. Rheol.*, **27**, 115 (1983).
  46. P. G. Lafleur and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 92 (1986).
  47. M. B. Kamal and P. G. Lafeur, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(1), 103 (1986).
  48. J. Greener, Polym. Process. Society 4th Metting Preprints, 15/9(1988).
  49. J. Vlachopoulos, Polym. Process. Society 4th Metting Preprints, 1/13 (1988).
  50. N. Phan-Thien, *J. Rheol.*, **22**, 259 (1978).
  51. A. I. Isayev, *Rheol. Acta*, **15**, 85 (1975).
  52. A. I. Isayev and C. A. Hieber, *Rheol. Acta*, **19**, 168 (1980).
  53. R. K. Upadhyay, A. I. Isayev, and S. F. Shen, *Rheol. Acta*, **20**, 443 (1981).
  54. A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 271 (1983).
  55. A. I. Isayev, *J. Rheol.*, **28**, 411 (1984).
  56. R. K. Upadhyay, *J. Rheol.*, **28**, 581 (1984).
  57. A. I. Isayev and R. K. Upadhyay, *Non-Newtonian Fluid Mech.*, **19**, 135 (1985).
  58. R. K. Upadhyay and A. I. Isayev, *Rheol. Acta*, **22**, 557 (1983).
  59. R. K. Upadhyay and A. I. Isayev, *Rheol. Acta*, **25**, 80 (1986).
  60. C. D. Han and C. A. Villamizar, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 173 (1978).
  61. H. Mavridis, A. N. Hrymak, and J. Valchopoulos, *J. Rheol.*, **32**, 639 (1988).
  62. Lin et al., *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 441 (1989).
  63. A. I. Leonov, *Rheol. Acta*, **15**, 85 (1976).
  64. A. I. Leonov, E. Kh. Lipkina, E. D. Paskhin, and A. N. Prokunin, *Rheol. Acta*, **15**, 411 (1976).
  65. B. D. Aggarwala and E. Saibel, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 137 (1961).
  66. L. C. E. Struik, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 799 (1978).
  67. J. Greener and P. M. Kenyon, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 279, 92 (1981).
  68. E. H. Lee, T. G. Rocer, and T. C. Woo, *J. Am. Cer. Soc.*, **48**, 480 (1965).
  69. C. J. Wust, Jr. and D. C. Bogue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1931 (1983).
  70. S. Lee, J. de la Vega, and D. C. Bogue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2791 (1986).
  71. R. Wimberger-Friedl and R. D. H. M. Hendriks, *Polymer*, **30**, 1143 (1989).
  72. T. Kanyi, K. Simizu, and Y. Uryu, Intern. Polymer Processing IV, 3 (1989).
  73. M.-S. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3263 (1986).
  74. N. Heymans, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 1193 (1991).
  75. J. A. Koenen, B. Heise, and H.-G. Kilian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1235 (1989).
  76. T. Inoue, H. Hayashihara, H. Okamoto, and K. Osaki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 409(1992).
  77. D. J. Plazek, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3480 (1965).
  78. P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
  79. K. Osaki and T. Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **19**, 130 (1991).
  80. R. Wimberger-Friedl and J. G. De Bruin, *Rheol. Acta*, **30**, 419 (1991).
  81. R. S. Stein, in "Newer Method of Polymer Characterization", Interscience, New York, 1964.
  82. B. E. Read, Proc. 5th Int. Congr. Rheol., 4, 65 (1970).
  83. L. S. Priss, I. I. Yishnyakov, and I. P. Pavlova, *Int. J. Polym. Mater.*, **8**, 85 (1980).
  84. B. E. Read, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 835 (1983).
  85. M. Nagasawa, A. Koizuka, H. Matsuura, and M. Horita, *Macromolecules*, **23**, 5079 (1990).
  86. T. Inoue, H. Okamoto, and K. Osaki, *Macromolecules*, **24**, 5670 (1991).
  87. H. Okamoto, T. Inoue, and K. Osaki, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **19**, 220 (1991).
  88. H. Okamoto, T. Inoue, and K. Osaki, *Macromolecules*, **25**, 3413 (1992).
  89. T. Inoue, E. J. Hwang, and K. Osaki, *J. Rheol.*, **36**, 1737 (1992).
  90. T. Inoue, H. Okamoto, and K. Osaki, *Macromolecules*, **25**, 7069 (1992).
  91. E. J. Hwang, T. Inoue, and K. Osaki, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 135 (1994).
  92. E. J. Hwang, T. Inoue, and K. Osaki, *Polymer*, **34**, 1661 (1993).