

무정형 고분자의 레올로지와 복굴절 (I)

황 의 정

1. 서 론

고분자 물성을 연구하는 방법의 하나로 복굴절 (birefringence) 측정이 있다. 대부분의 분자는 광학적 이방성을 갖으며, 이러한 분자의 집단에 있어서 개개 분자의 방향이 무질서한 경우, 계는 등방적으로 거동한다. 그러나, 계를 어떤 방법에 의해 배향시키면 복굴절이 발생한다. 분자쇄를 배향시키는 수단은 몇가지가 있는데, 전장에 의한 Kerr 효과, 자장에 의한 Cotton-Mouton 효과, 음파에 의한 Lucac 효과, 유동장에 의한 Maxwell 효과 등이 있다. 본고에서는, 흐름이나 변형, 응력에 의한 역학적 자극에 의해 발생하는 복굴절을 고찰한다. 고분자의 경우 이러한 자극에 대해 복굴절을 나타내, 고분자 쇄의 배향 상태를 평가하는 비교적 저가의 간단한 수단으로서 이용되고 있다. 그러나, 뒤에 기술하는 것 같이 고분자의 복굴절의 발생기구는 그렇게 단순하지 않고, 특히 고체 상태의 복굴절 발생기구는 완전히 이해되었다고 할 수 없다.

한편, 유리전이온도 T_g 보다 고온에서의 용융 고분자 상태에서는, 응력과 복굴절의 사이에 응력-광학법칙이 성립하며, 복굴절 측정은 응력 측정법의 하나로서 이용할 수 있어 고분자 레올로지 연구에 중요하다. 그러나, 유리전이 영역에 근접하면, 응력-광학법칙은 성립하지 않게 되어, 복굴절 측정에 의한 응용 범위는 한정되게 된다. 산업적으로는 광디스크의 성형시에 복굴절을 억제하는 것이 특히 중요한 문제가 되어 있다. 본고에서는 고분자의 복굴절에 관한 최근의 연구의 발전에 대해서 기술한다. 먼저 응력-광학법칙에 대해서 간단히 서술하고, 그것을 이용한 레올로지의 연구에 대해서 서술한다. 또한, 유리전이영역에서의 복굴절과 응력의 관계를 기술하기 위하여 최근 제안된 응력-광학법칙의 수정법칙에 대해서 기술한다.

2. 복굴절의 연구사

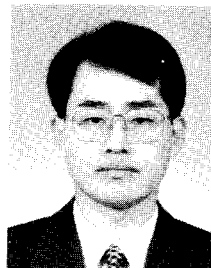
2.1 광탄성법칙 (Photoelasticity; PE)

응력에 의해 복굴절이 발생하는 것이 1816년에 Brewster에 의해 발견되어,¹ 광탄성효과 (photoelastic effect)로 불리워지고 있다. 그는 연신한 유리판이 단축 결정과 같은 성질을 나타내는 것을 발견하였다. 이후 고체의 광탄성에 관한 연구는, 뒤에 기술하는 흐름에 의한 복굴절 (flow birefringence)이 발견되기 전까지 다음과 같은 광탄성법칙 (photoelastic relation)으로 요약할 수 있다.

(1) 응력이 걸린 투명한 고체에서, 모든 위치에서의 광의 편광의 축방향과 응력의 주축은 일치한다.

(2) 수직방향으로 편향한 2개의 빛의 속도의 차는, 2개의 주응력의 차에 비례하고, 파면과 수직인 방향의 응력에 의존하지 않는다.

광탄성법칙은, 응력이 크지 않은 한, 고분자나 유리 등의 투명한 물질이면 성립한다. 유리상태의 고분자를 단축 방향으로 단순히 연신한 경우의 복굴절과 응력과의 관계식은 다음과 같다 (그림 1).



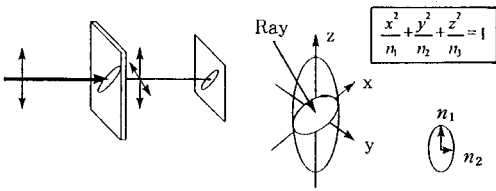
황의정

1979~ 고려대학교 화학공학과
 1983 (공학사)
 1983~ 한국과학기술원 화학공학과
 1985 (공학석사)
 1985~ 한국과학기술연구원
 1991 고분자공정연구실(연구원)
 1991~ Kyoto University 분자공학과
 1995 (공학박사)
 1994~ Japna Steel Works(JSW)
 1995 성형가공연구소(외국인 연구자)
 1995~ 전북대학교 신소재공학부
 현재 전임강사

Rheology and Birefringence of Amorphous Polymers (I)

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

Birefringence of anisotropic materials



- Birefringence, $\Delta n (= n_1 - n_2)$
- difference in the refractive indices for two light beams linearly polarized in directions perpendicular to each
- induced by applying deformation or stress

그림 1. Transmitting of polarized light in optical anisotropic materials, birefringence ($= n_1 - n_2$).

$$\Delta n = C_p \sigma \quad (1)$$

여기서, $\Delta n (= n_{\parallel} - n_{\perp})$ 은 연신방향과 그것과 수직한 방향의 굴절률의 차를, σ 는 연신응력을 나타내고, C_p 는 응력-광학계수로 광탄성 계수 (photoelastic coefficient; PEC)라고도 한다. 물질이 탄성적인 경우에는 미소변형의 영역에서는 응력텐서와 변형텐서의 사이에는 간단한 관계가 있으며, 응력-광학계수 (stress-optical coefficient)와 같이 스트레인-광학계수 (strain-optical coefficient)를 계산할 수가 있다. 광탄성법칙이 성립하는 경우 응력-광학계수도 스트레인-광학계수도 상수가 되며, 탄성체에 대해서 광탄성법칙을 적용할 때 응력과 변형 어느 것에 대해서 고찰해도 상관없다. 일반적으로 응력을 변수로 하여 복굴절을 측정하는 쪽이 용이하기 때문에 응력-광학계수의 쪽이 많이 사용된다.

고분자의 유리상태에서의 복굴절의 발생기구는 명확하지 않다. 거시적 변화에 의한 분자간격의 변화와 결합각도의 비틀림에 기인한다는 것과, 원자단의 배향에 의한 것이라고 하는 것 등이 있으며 상세한 것은 아직 알려져 있지 않다. 다수의 고분자에 대한 실측치의 집적으로부터, 고분자쇄에 포함된 원자와 원자단의 기여를 평가, 이것을 이용하여 C_p 를 예상하는 경험적 방법이, Askadskii에 의해 제안되어 있다.²

2.2 분자배향과 고무의 광탄성

가교된 고무도 광탄성을 나타내며 이 현상의 분자 이론적 설명은 Kuhn과 Grun에 의해 고무탄성 이론을 이용하여 행해져 있다.³ 단순한 단축연신의 경우, 변형에 의해 N개의 통계적 세그먼트가 배향하면 다음과 같은 복굴절이 발생한다.

$$\Delta n = \frac{2N\pi}{45} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (2)$$

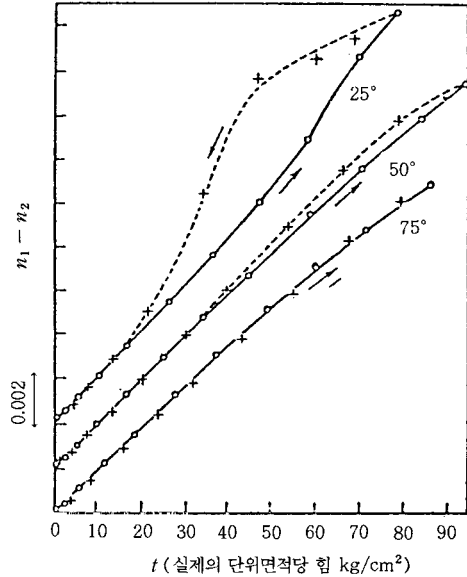


그림 2. 고무의 복굴절 ○ : 힘을 증가시킬 때, + : 힘을 감소시킬 때. 그림 중의 숫자는 온도를 나타냄.

여기서, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ 는 세그먼트의 주축방향과 그것과의 수직방향의 분극율의 차이이고, n 은 평균의 굴절률, λ 는 연신비이다. 식 (2)와 연신응력에 대한 다음 식

$$\sigma = NkT (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (3)$$

을 조합하면, 응력과 복굴절의 사이에 비례관계가 존재하는 것을 알 수 있다.

$$\Delta n = C_{rubber} \sigma \quad (4)$$

C_{rubber} 는 고무에 관한 광탄성 계수(상수)로 쇠의 유효 농도나 길이에 의존하지 않는다. 일반적인 변형에 대해서는 Treloar에 의해 설명되어져 있다. 이와 같이 고무의 경우 복굴절은 고분자쇄의 배향(orientation)으로부터 발생하며, 변형량이 별로 크지 않은 경우에는 그림 2에 나타낸 것과 같이 광탄성법칙이 성립한다. 변형량이 큰 경우에는, 식 (3)과 같은 응력과 변형 사이의 비례관계가 성립하지 않게 된다. 그러나 이와 같은 경우에도 상당한 변형량까지 응력과 복굴절, 변형과 복굴절의 비례관계는 성립한다. 유리상태에서는 변형율이 수%를 넘으면 광탄성법칙은 성립하지 않게 되지만, 고무상 물질의 경우에는 100% 이상에서도 성립한다. 이점에서 실험적으로 변형율보다 응력 쪽을 측정하는 것이 유용하며, 식 (4)를 응력-광학법칙 (stress-optical rule; SOR)이라고 한다.³

더 큰 변형에 대해서는, 응력은 식 (3)으로부터 벗어

나서 광탄성법칙이 성립하지 않게 되지만, 이것은 고분자쇄의 가우스 통계로부터 벗어나는 것으로 설명되어져 있다. 실제의 고무의 경우, **그림 2**와 같이 결정화에 의한 히스테리시스를 보이는 경우가 많다. 가역적인 범위로부터는 $(\alpha_1 - \alpha_2)$ 를 구할 수가 있으며, Stein과 Tobolsky에 의해 정리되어 있다.⁵ 고무나 젤(gel) 등의 가교 망목의 광탄성 연구도 망목의 탄성이론의 발전과 함께 발전하고 있으며, 최근 새로운 이론에 기초한 광학적 성질이 유도되어 복굴절에 미치는 가교의 효과 등이 논의되어 있다.⁶⁻⁹

2.3 흐름응력-광학법칙 (Flow Stress-optical Rule; FSOR)

저분자량 점성체 용액에서 흐름에 의해 복굴절이 발생하는 것이 1873년에 Mach에 의해 보고되어 있다.¹⁰ 초기의 흐름 복굴절의 해석에서는, 전단흐름의 방향과 45도 방향에 연신, 그것과 직각방향에 압축이 생겨, 고체상태와 마찬가지로 응력에 의해 발생하는 것이라고 생각되었다. 이 해석에서는 소광각이 반드시 45도가 되어야 하지만 그렇게 되지 않는 경우가 다수 있어, 후에 구성입자의 운동과 배향을 고려해야 하는 것이 인식되게 되었다. 또한, 구성 입자가 단단한 입자인가 굴곡성의 고분자인가를 구별하지 않으면 안되는 것이 명확하게 되었다. 굴곡성 고분자에 대한 이론의 정립과 함께, 흐름복굴절을 이용하여, 고분체의 동적거동, 고분자의 강직도, 세그먼트의 이방성 등이 조사되었다.¹¹

굴곡성 고분자의 흐름복굴절의 원인에는, 고유한 광학적 이방성을 갖는 세그먼트의 흐름 배향에 의해 생긴 고유복굴절 (intrinsic birefringence)과, 용매와 다른 굴절을 갖는 세그먼트의 이방적인 분포, 즉 고분자쇄의 형태 변화로부터 생기는 형태복굴절 (form birefringence)이 있다. 묽은용액 중에서는 양자가 모두 기여하지만, 분자량의 증가와 함께 형태복굴절의 기여가 지배적으로 된다. 형태복굴절은 용매의 굴절률과 고분자의 굴절률을 일치시키면 소거시킬 수가 있고, 이 성질을 이용하여 정상 흐름인 경우의 세그먼트의 분포상태 등을 조사하는 것이 가능하다.¹¹

굴곡성 고분자의 용액에 대해 흐름복굴절과 응력과의 관계를 처음으로 취급한 것은 Lodge이다.¹² 고분자 용액이나 농후용액에서는 형태복굴절의 기여를 무시할 수 있으며, Lodge는 흐름복굴절과 응력의 관계에 대해 고체의 광탄성법칙 (PE)과 같은 관계가 성립하는 것을 제안하였다. 그리고 그 이전의 Signer의 측정 결과에 적용하여 증명하였다.¹² 그의 제안은 Philippoff와 그의 공동연구자들에 의해서도 증명되어, $\Delta n \sin 2\chi / \sigma_{12}$ 가 농도와 분자량에 의존하지 않고, 넓은 전단속도의 범위에서 일정하게 되는 것을 보였다.¹³ 여기서 Δn 은 굴절률 텐서의 주치의 차이이고, σ_{12} 는 전단응력이다. 또한, 다른 몇개의 용액에 대해서도 광학적 소광각과 응력의 그것이 일치하는

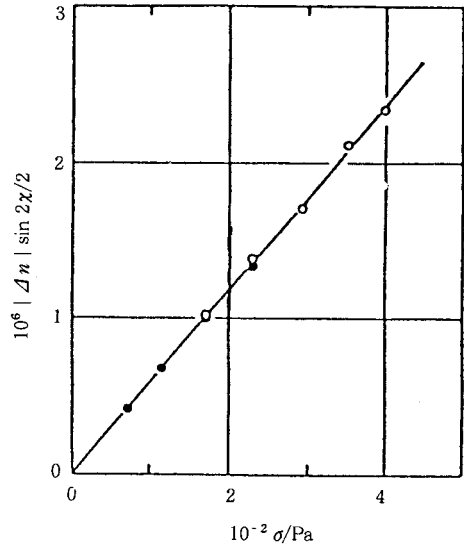


그림 3. 정상전단흐름에 있어서 $(|\Delta n| \sin 2\chi)/2$ 대 전단응력 σ 의 플롯. 직선은 $|C_F| = 5.9 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 에 대응.

것을 나타냈다.¹⁴ 이들의 결과를 전단흐름에 대해서 식을 이용하여 기술하면

$$\Delta n \sin 2\chi = 2\Delta n_{12} = 2C_F \sigma_{12} \quad (5)$$

$$\Delta n \cos 2\chi = 2\Delta n_{11} - \Delta n_{22} = C_F (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (6)$$

가 된다. 여기서 Δn_{ij} 와 σ_{ij} 은 각각 굴절률 및 응력텐서의 이방성분이며, C_F 는 응력-광학계수 (stress-optical coefficient; SOC), χ 는 소광각이다. **그림 3**은 정상류에 있어서 σ_{12} 에 대한 $\Delta n \sin 2\chi/2$ 의 플롯으로, 비례관계가 성립하는 것을 알 수 있으며 그 기울기로부터 C_F 를 얻는다.

주의해야 할 점은, 식 (5), (6)은 점탄성체인 고분자의 흐름에 대해 응력과 복굴절과의 사이에 성립하는 관계이며, 변형과 복굴절의 사이에는 성립하지 않는다. 또한 탄성체의 경우 통상적으로 시간을 고려하지 않지만, 흐름복굴절에 대한 식은 비정상흐름에 있어서도, 즉 시간의존형의 흐름에서도 성립하는 것이 그 후의 연구에 의해 명확히 되어 있다.¹⁵ 예를 들면, 고분자의 용액에 대해 시간 0에서 일정한 계단상의 전단변형을 준 경우의 응력과 복굴절의 시간 의존성을 **그림 3**에 나타냈다. **그림 4**로부터 구해진 응력-광학계수와 시간과의 플롯을 **그림 5**에 나타냈다. C_F 는 시간에 의존하지 않으며, 아래와 같은 식의 관계가 성립하는 것을 알 수 있다.

$$\Delta n_{12}(t) = C_F \sigma_{12}(t) \quad (7)$$

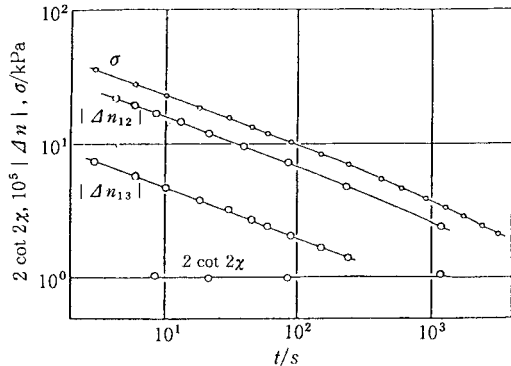


그림 4. 계단상 전단변형을 가했을 때, 전단응력 σ , 복굴절 $|\Delta n_{12}|$, $|\Delta n_{13}|$ 와 소광각 χ 의 변화. 시료는 polybutadiene, 변형량은 1.01.

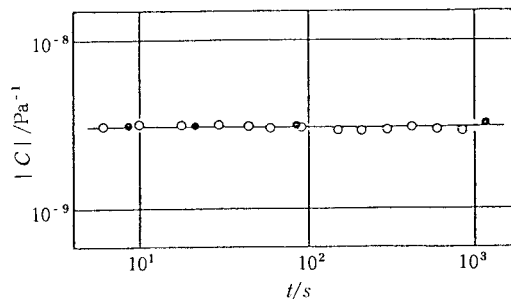


그림 5. 흐름응력-광학법칙의 시험. 검은 점은 $(|\Delta n| \sin 2\chi)/2\sigma$ 직선은 가교된 polybutadiene의 응력-광학계수. $C (=C_F)$ 는 시간에 의존하지 않는 것을 알 수 있다.

변형 (strain)은 일정한 태 (값)에서 측정된 것이므로, 변형과 복굴절에서는 비례관계가 성립하지 않는 것이 명확하다. 이하에서는, 식 (5), (6)을 고체상 탄성체에 대한 광탄성법칙(PE)과 구별하기 위하여, 흐름응력-광학법칙(flow stress-optical rule; FSOR)이라고 한다. 흐름응력-광학계수 C_F 는 C_{rubber} 와 같은 것이라고 추정되지만, 유리상에서의 계수 C_p 와는 다른 계수이다. 고분자에 따라서는, 2개의 계수의 부호가 다르며, PS의 경우 C_F 는 약 $-5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 정도의 음의 값을 갖는 것에 반해, C_p 는 약 $1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 로, 부호도 값도 다르다. 즉, 유리전이점 근방에서는 응력-광학계수가 일정하지 않고 시간에 의존하여 변화하게 된다. 즉, FSOR이 성립하는 것은 유리전이점 이상의 흐름영역에 한정된다.

3. 복굴절 측정의 이용

3.1 흐름응력-광학법칙을 이용한 응력측정

흐름응력-광학법칙이 성립하면, 복굴절 측정으로부터 응력 측정과 같은 정보가 얻어져, 직접 응력을 측정하기

가 곤란한 경우에도 적용할 수 있는 유효한 방법이다. 이 때문에, 고분자 레올로지의 분야에서 넓게 이용되어 그 발전과 밀접한 관계가 있다. 앞의 식 (5), (6)으로 나타낸 FSOR은, 흐름의 개시, 정지와 응력완화 등의 시간의 준형의 흐름에 관해서도 성립한다. 이것을 이용하여, 비정상 상태에서의 법선응력의 측정에 이용되고 있다. Cone-and-plate rheometer에서 제1법선 응력차를 역학적으로 측정하기 위하여 원추와 원반과의 사이를 벌리려고 하는 힘을 스프링 등을 이용하여 측정한다. 그러나 시간적인 변화를 측정하는 경우, 스프링의 신축에 의한 원추와 원반과의 간격의 변화와 이에 동반한 2차 흐름이 생겨 오차를 유발하게 된다. Janeschitz-Kriegl 등과¹⁵ Osaki 등은¹⁶ 비정상상태에서 복굴절을 측정하여, FSOR의 적용에 의해 시간에 의존하는 법선응력차를 측정하였다. 또한, 광학적 방법을 사용하여 제 2법선 응력차의 측정에서 소위 압력 검출부의 hole의 문제를 해결하고 있다.¹⁵

이와 같이 광학적 측정을 이용하여 2단계 변형과 같은 복잡한 시간의준형의 흐름에서도 법선응력차를 정밀하게 측정할 수 있다. 복잡한 흐름을 이용하면 분자의 형태변화에 관한 상세한 정보를 얻을 수 있으며, 구성방정식이 나 분자운동 이론의 검토가 가능하다. 최근 Fuller 등에 의해 FSOR을 이용한 제 3법선 응력차가 측정되어 있다.¹⁷

3.2 Tracer 복굴절

복굴절의 측정 기술은 전자기기의 발달과 새로운 측정법의 개발에 의해, 측정한계, 정도가 향상하고 있다. 예를 들면, 광탄성 소자(photo-elastic modulator)의 이용 등이 그 예이다. 이러한 기술을 이용하여, 보다 복잡한 계에 대해서 측정이 가능하게 되어, 블럭공중합체나 고분자 블렌드 등의 계에 대해서 연구가 행해지고 있다.¹⁸ Osaki 등은, PS와 PMMA의 블럭공중합체를 이용하여, 고분자쇄의 중심부와 양단부의 배향 완화를 분리하는 것을 시도하고 있다.¹⁸ 역학적 측정으로부터는 고분자쇄 전체의 완화가, 복굴절 측정으로부터는 응력-광학계수가 큰 PS 블럭쇄의 완화를 볼 수가 있다. 이 방법에 의해, 관모형(tube model)의 검증이 가능한데, 관모형에서는 중심부의 완화가 양단에 비해서 느리다. 해석 결과를 그림 6에 나타냈으며, 복굴절의 완화는 중심부의 PS의 완화를 반영하고 있는데, 실선으로 나타낸 관모형의 예상과는 맞지 않고, 파선의 쇠 전체의 응력과 같은 완화를 하고 있다. 이것은 중심부의 배향이 늦어져서 완화된다고 하는 관모형의 예상과 일치하지 않는다. 이러한 이종 세그먼트를 이용한 방법은, 고분자 블렌드에 대해서도 적용할 수가 있고, 각각의 성분 고분자가 갖는 응력의 분리가 시도되고 있다. PS-PVME계에 대해서 측정이 행해졌으며,¹⁹ PVME의 SOC는 PS에 비해 작아서, 제 1근사로

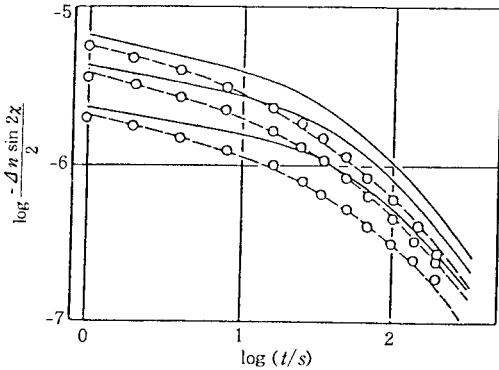


그림 6. PS-PMMA-PS tri-block copolymer 용액의 $(|\Delta n| \sin 2\chi)/2$ 의 완화과정. 전단변형 γ 는 위에서부터 2.2, 1.3, 0.65. 실선은 관모형에 의한 세그먼트의 불균일한 완화를 나타낸다. 파선은 응력의 측정치에 $C = -1.8 \times 10^{-9} \text{ pa}^{-1}$ 을 곱한 것이다.

서 복굴절 측정으로부터 PS가 지지하는 응력을 추정할 수 있다. 이것을 2종의 고분자의 응력의 기여가 있는 역학적 측정과 비교하면, 2개의 고분자가 기여하고 있는 응력을 분리할 수가 있다.

다성분계에서는, 개개의 성분의 배향상태(응력)을 분리 조사하기 위하여, 복굴절과 함께 적외선 2색비(dichroism IR)를 측정하는 방법이 보다 효과적이다.²⁰⁻³¹ 이것은 Lee와 Wool,²⁰ Tassin에²¹ 의해 행졌다. Ylitalo 등은²² 블럭공중합체에 대해 복굴절 측정과 적외선 2색비 측정을 행하여, 앞에서 언급한 Osaki 등과 같은 관점에서 연구를 행하여 공중합체의 양단부는 중심부보다 빨리 완화하는 것을 발견하고 있다. 결과를 Rouse모델 및 관모형과 비교하여, 양 모델 모두 세그먼트의 완화를 기술하며 관모형의 쪽이 우수한 것을 기술하고 있다.

3.3 공업적 응용 (사출성형에의 적용)

고온의 용융한 고분자를 저온의 금형에 주입하는 사출성형법은, 높은 생산성과 치수가 정확한 제품이 얻어지기 때문에 공업적으로 매우 중요하다. 사출성형에서는, 흐름에 의해 생긴 고분자의 배향에 의한 응력과 불균일한 온도 저하에 의한 열응력이 발생하여, 이들이 잔류응력(residual stress)이 되어 휨(warp) 등의 원인이 된다.

사출성형에는, 흐름성, 점탄성의 온도 의존성, 유리전이, 열전도 등의 여러가지 현상이 관여하고 있다. 이러한 여러 종류의 현상이 중첩된 결과 발생하는 잔류응력을 평가하기 위하여, 응력과 복굴절의 비례관계는 유용하게 사용된다. 그러나 그 적용에는 주의가 필요한데, 잔류응력의 원인에 따라서 복굴절의 원인도 달라지기 때문이다. 흐름응력-광학법칙(FSOR)이 적용될 수 있는 것은 고분자의 배향이 관여한 것에 한정된다. 성형물 내부의 복굴절 분포에 대해서는 실험을 바탕으로 한 수 많은 연구가 있다.³²⁻³⁸ 우선 Ballma와 Torr에 의해, 1-3면(1, 2, 3은

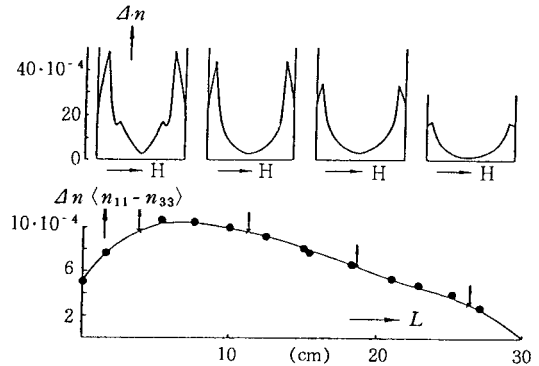


그림 7. 사출성형된 평판상 polystyrene의 두께방향과 유동방향의 복굴절 분포. 위 그림은 아래 그림의 화살표 위치에 있어서 두께방향의 복굴절의 분포. 아래 그림은 복굴절의 평균을 나타내고 L은 gate로부터의 거리를 나타낸다.

각각 흐름, 갭, 넓이 방향을 나타낸다)의 복굴절 측정으로부터, 표면과 중심부에서 복굴절이 0이 되는 것과 국부적인 극대가 있는 것이 발견되었다.³² 그 후, 1-2면에도 국부적으로 극대가 존재하는 것이 확인되었고, 표면과 극대의 사이, 극대와 작은 복굴절 값을 갖는 중심의 사이에 극소가 존재하는 것이 발견되었다. 이러한 연구의 대부분에서는 점탄성이 고려되어 있지 않지만, Wales의 연구는 점탄성을 고려한 점에서 중요하다.^{36,37} 그는 3면에서 정상흐름과 복굴절을 측정하여 동적 및 정상 전단 흐름에서의 점탄성을 실험적으로 결정하였다. 또한, 여러 장소에서 캐비티압을 측정하면서 사출성형을 행하여, 성형품의 1-2, 1-3면에서의 복굴절 측정을 행하였다. 그 결과를 그림 7에서 나타냈다.

3.3.1 비등온과정에서의 흐름응력-광학법칙

사출성형공정은 급격한 온도변화를 동반하므로, 흐름에 의한 복굴절을 흐름응력-광학법칙을 이용하여 예상코자 하는 경우에는, 비등온 과정에서의 이 법칙이 성립할지가 문제가 된다. Matsumoto 등은, 유리전이온도(T_g)이상에서의 비등온 과정에서 흐름응력-광학법칙이 성립하는가 조사하기 위하여, 등온에서의 정속연신실험과 강온과정에서의 그것을 행하였다.³⁹ 연신응력과 복굴절의 시간 의존성을 그림 8, 9에 나타냈다. 그림 중의 검은 점은 고온으로부터 저온으로 온도를 변화시킨 경우이다. 흐름응력-광학법칙이 성립하고 있는가를 보기 위하여, 같은 시간에 있어서 응력에 대한 복굴절의 플롯을 그림 10에 나타냈다. 비등온 과정에서 얻어진 결과도 등온과정에서의 결과와 같은 선상에 있다. T_g 보다 충분히 고온인 경우, 응력이 10^6 Pa 를 넘지 않으면, 비선형 영역이 출현하지 않으며, 흐름응력-광학법칙이 성립하는 것을 알 수 있다. 같은 비등온 과정에서의 연구가 Oda 등에 의해서도 행해져 있다.⁴⁰

T_g 근방의 비등온 과정의 점탄성이 Bogue 등에 의해

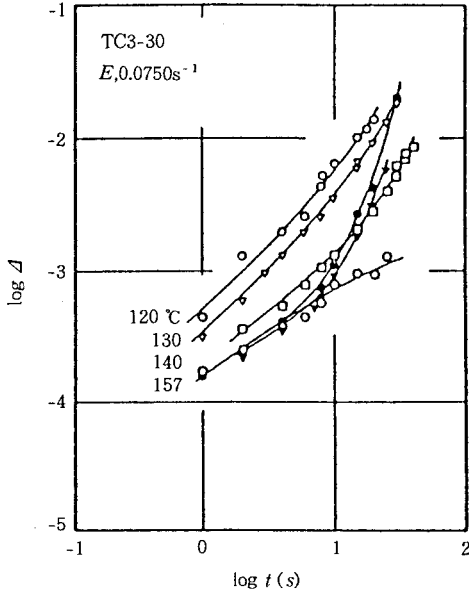


그림 8. 등온 및 비등온 상태에서 polystyrene의 연신실험에 의한 복굴절 Δ 의 시간의존성. 검은 점은 비등온 과정에서의 결과를 나타낸다.

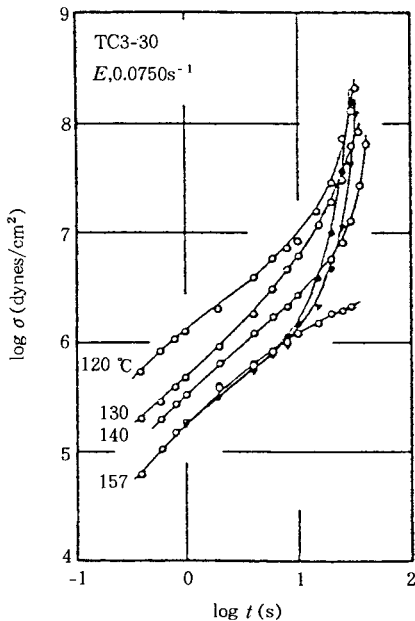


그림 9. 그림 8과 동시에 측정된 연신응력의 시간의존성.

서도 연구되었는데,⁴¹ 이 연구에서는 연신 실험에 있어서 고분자쇄의 배향을 가장 높이는 방법이 언급되어 있다. 고온에서는 배향의 완화가 빠르고 저온에서는 유리적 성질때문에 취약하게 되어 연신도가 제한되어 버린다. 따라서, 가장 높은 배향도를 얻기 위하여는 최적의 온도 이력과 연신속도 조건이 존재할 것이다. 150~130 °C의 온도

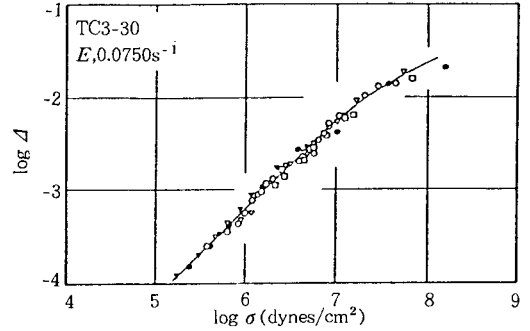


그림 10. 그림 8, 그림 9에서 얻어진 같은 시간의 복굴절과 응력의 관계. 검은 점은 비등온 과정에서의 결과를 나타낸다.

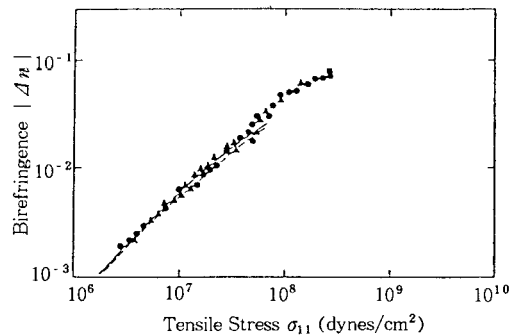


그림 11. 응력과 복굴절의 그림. 실선은 그림 10의 결과. 파선은 Oda 등의 결과.⁴⁰

로부터 105 °C까지 일정속도로 냉각하면서 연신하면 등온과정에서보다 높은 연신응력이 얻어진다. 이렇게 연신한 재료에 대해, 연신 종료 후의 응력(파괴한 경우도 포함해서)과 연신 후의 실온에서 측정된 동결된 복굴절의 관계를 그림 11에 나타냈다. 동시 측정을 행한 그림 10의 결과와 비교해서, 10^7 Pa 근처에서 계통적인 차가 보여지는데 이것들은 시료를 어떻게 배향시켰는가, 혹은 언제 복굴절을 측정했는가에 관계없이, 흐름응력-광학법칙이 상당히 보편적으로 성립한다는 것을 보여주고 있다. 비등온 과정에서는, T_g 가 냉각속도에 의해 변화하는 것에 주의할 필요가 있지만, T_g 이상에서는 흐름응력-광학법칙이 성립하는 것으로 가정해도 문제가 없을 것이다.

3.3.2 배향에 의한 응력

금형에 용융고분자를 주입하는 충전과정에서는, 금형의 cavity내를 흐르는 도중에 전단응력에 의해 배향한다. 이 배향(응력)은 충전(흐름의 정지) 후 압축, 보압과정에서 T_g 이하가 될 때까지 완화를 계속하지만, 어느 정도 잔류하여 복굴절의 원인이 된다. 배향이 제품의 물성에 큰 영향을 주는 것은 잘 알려진 사실이며 배향의 제어는 중요한 테마이다. 복굴절의 원인에는 배향에 의한 것과 열응력에 의한 것이 있으므로, 실험적으로 배향에 의한 복굴절을 조사할 때는 T_g 보다 조금 낮은 온도에서 열처

리한 후 측정해야 한다. 선구적인 분자론적 연구는 Tadmor에 의해 시도되었지만⁴² 경험과의 일치는 정성적인 것에 머물렀다. 앞에서 보았듯이 성형품의 두께 방향의 복굴절 분포에는 금형벽 근처에 극대가 존재한다. Janeschitz-Kriegl에⁴³ 의하면, 흐름 중의 전단응력은 중심으로부터 금형의 벽 방향에 증가하여 간다. 그러나, 벽의 온도는 T_g 보다 낮기 때문에 벽의 근처에서는 곧 경화하여 흐름하지 않게 되며 동결층이 형성된다. 이 때문에 동결층과 흐름층의 계면 근처에서 전단응력이 최대가 된다. 그는, 동적인 모델을 이용하여 동결층의 두께에 대해서 고찰하고 있다.⁴⁴ 예상된 동결층의 두께는 Wales의 결과와³⁶ 비교하면 대략 반 정도의 값으로, 이것은 뒤에 기술하는 법선응력차에 기인하는 것으로 생각되어지고 있다. Dietz와 White는³⁸ 사출성형에서 분자쇄의 배향의 문제에 대해서 벽에서 동결층이 형성되는 것과, 중심부에서 등온지수법칙에 기초한 모델을 사용하여 이론적인 접근을 시도하고 있다.

근래에는 컴퓨터의 발달과 더불어 사출성형의 시뮬레이션이 널리 이용되고 있으며, 계산 결과와 실제의 성형물의 특성을 비교하기 위하여 복굴절이 많이 이용된다. 역으로 복굴절의 평가가 요구되는 광디스크(optical disk) 성형분야 등에는, 성형물이 갖는 복굴절을 시뮬레이션에 의해 평가하는 것도 행해지고 있다. 흐름응력-광학법칙이 성립할 경우, 응력의 계산으로부터 복굴절을 평가할 수가 있다. 이 방법에 의한 잔류복굴절의 예상은, 금형내부에서의 흐름을 적당한 구성방정식 모델을 이용하여 계산하는 것에 의해 가능하며 연구 예도 많다.⁴⁵⁻⁶² 각종 모델의 점탄성 구성방정식이 제안되어 있지만, Leonov 구성방정식이^{63,64} 컴퓨터에서 취급하기 쉬운 미분형이고, 파라미터를 cone-and-plate 레오메타에서 결정할 수 있기 때문에 널리 사용된다.⁵¹⁻⁶²

Isayev 등은 사출성형물의 복굴절을 다음 식으로 나타냈으며,

$$\Delta n = \{4\Delta n_{12}^2 + (\Delta n_{11} - \Delta n_{22})^2\}^{1/2} \quad (8)$$

법선응력차가 관계하고 있는 제 2항 때문에 복굴절이 비정상 상태인 것을 지적하였다.⁵² 비정상 흐름이 발생할 때, 제 1항과 전단응력은 시간차없이 발생하지만 제 2항은 약간 늦게 발생한다. 급속히 동결된 금형의 벽 부근에서, 법선응력차가 정상 상태에 이르기 전에 경화하며, 이것이 내부의 뜨거운 층의 복굴절에 기여하는 정도는 작지 않다. 실제, 그들의 결과는 그림 12와 같이 법선응력차가 극대를 갖는 것을 나타내고 있다. 극대가 벽으로부터 꽤 떨어진 곳에 위치하는 것은 흥미롭다. 그림 13에, 실험치와 계산치의 비교를 나타냈다. 곡선 1은 비탄성적인 경우, 곡선 2,3은 탄성항을 고려해 넣은 경우이다. 각각 완

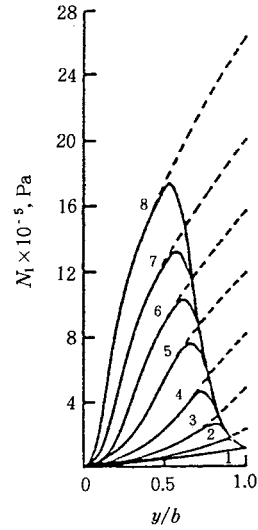


그림 12. 시뮬레이션에서 얻어진 두께방향의 제 1법선응력의 분포. 실선은 탄성적 응답항을 포함하는 경우이며, 파선은 포함하지 않는 경우이다.

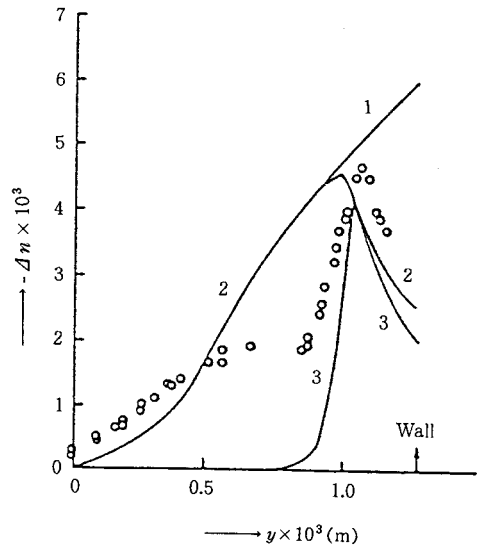


그림 13. 두께방향의 복굴절 분포에 관한 계산곡선. 둥근 점은 실제 측정값이며, 실선, 1, 2, 3에 대해서는 본문을 참조할 것.

화 전과 완화 후이다. 응력의 완화는 중심부 만에서 발생해 있는 것을 알 수 있다. 벽 부근에서는 곡선 3이 실측치와는 잘 일치한다. 중심부에서의 곡선과 실측치의 불일치는 열응력 등의 다른 효과 때문에 일어난다고 생각되고 있다.

3.3.3 열응력

잔류 복굴절을 발생케 하는 다른 원인으로서, 충전 후의 압축, 보압, 냉각과정 중의 불균일한 온도 저하에 의한 열응력이다. 이 문제는 Aggarwala와 Saibel에 의해 이

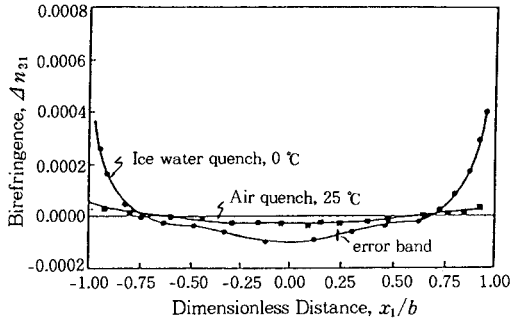


그림 14. 평면상 polystyrene을 급냉했을 때의 두께방향의 복굴절 분포.

론적으로 취급되어 있어, 어떤 온도에서 점탄성이 0으로부터 무한대가 된다고 가정하여 해석적인 해를 유도하였다.⁶⁵ Struik⁶⁶ 및 Greener와 Kenyon에⁶⁷ 의해 고분자에 이 모델이 적용되었다. 유리상에 대해서는 Lee 등에⁶⁸ 의해 처음으로 유리의 점탄성적 성질이 고려되었고, Wust와 Bogue,⁶⁹ 또는 Lee에⁷⁰ 의해 고분자에 적용되었다.

Wust와 Bogue는 실제로 시료를 급냉한 경우에 발생하는 복굴절을 측정하여 이론적 계산과 비교하고 있다.⁶⁹ 온도변화에 의한 내부응력을 역학적 측정으로부터 평가할 수 있는 것은 시료편이 한정된 형태를 갖는 경우에만 가능하기 때문에, 일반적으로 복굴절에 의한 평가가 행해지고 있다. 그림 14에, 폴리스티렌을 120 °C로부터 냉각한 경우의 두께 방향의 복굴절의 분포를 나타냈다. 표면에서는 복굴절이 양이고, 중심부에서는 음이 되어 있다. Aggarwala와 Saibel의 이론에서는,⁶⁵ 냉각속도에 의해 유리상에서의 밀도가 다른 경우, 급속히 냉각된 표면의 밀도는 서냉된 내부보다 작게 되어, 표면에 가까운 부분에서는 압축력, 내부에 가까운 부분에서는 인장력이 생기게 된다. 이렇게 해서 계산된 응력과 실험과의 비교를 그림 15에 나타냈다. 여기서는, 최종적으로 정해진 응력분포로부터 복굴절을 응력-광학법칙을 이용하여 계산하고, 이론치와 실험치가 가장 잘 맞도록 응력-광학계수를 정하고 있다. 이 계수는 $-4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 정도로, 이 값은 유리상에서의 값 C_p 나 흐름 고무상 영역에서의 C_F 와 일치하지 않는다.

열응력에 관한 대부분의 연구는 폴리스티렌을 이용하여 행하고 있다. 한편, 폴리카보네이트를 사용하여 광디스크형상의 원반을 급냉한 경우에 발생하는 복굴절의 계산이 Wimberger-Friedl과 Hendriks에 의해 행해졌다.⁷¹ 폴리

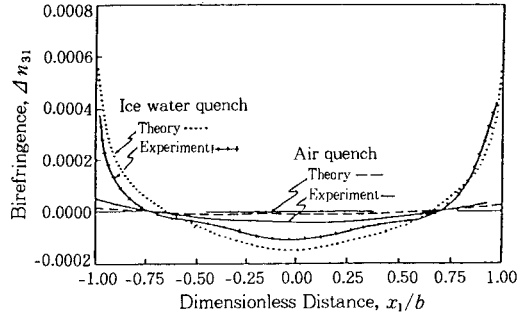


그림 15. 그림 14에 대한 계산곡선과의 비교.

스티렌의 유리상 영역에서의 응력-광학계수 C_p 는 비교적 작은 값임에 비해, 폴리카보네이트의 C_p 는 크며 무시할 수가 없다. 그러나 복굴절을 사용하여 고체물성을 연구하는 경우, 역으로 높은 C_p 의 폴리카보네이트는 열응력의 연구에 적합하다. Wimberger-Friedl과 Hendriks는 복굴절의 계산에서 T_g 를 경계로하여 물성치가 불연속적으로 변화하는 모델을 사용하고 있다. 사출성형 복굴절 모사의 경우, 배향과 열응력에 의한 2개의 원인을 포함한 시뮬레이션은 많지 않지만, 폴리카보네이트의 디스크형 성형품에 대해서 계산이 되어 있으며, 이 경우에도 T_g 를 경계로하여 불연속적인 물성치가 사용되고 있다.⁷²

이러한 열응력 연구의 예에서 처럼, 유리전이 영역에서는 복굴절이 흐름응력-광학법칙으로부터의 벗어난다. 배향에 의한 복굴절에 흐름응력-광학법칙을 사용하는 것에 는 문제가 없으나, 온도의 저하에 의해 흐름상태로부터 고체상태로의 전이과정에서 (유리전이점 부근), 복굴절과 응력의 관계를 어떻게 취급할 것인가는 미해결된 문제이다. 이론적 계산에서는 냉각시간 후의 개개의 시간에 있어서 온도와 응력의 분포를 알 수가 있어, 이러한 전이영역에서의 복굴절의 복잡한 거동을 고려해 넣는 것이 가능하다. 실제로 앞에서 말한 Wust와 Bogue의 연구에서 중첩원리에 기초한 계산을 행하고 있지만, 얻어진 결과는 만족할 만하지 않다. 위에서 언급한 것처럼, T_g 를 경계로 하여 불연속적인 물성치를 사용하는 것도 하나의 방법이나, 엄밀성에 있어서 결여되어 있고, 대부분의 경우 복굴절이 너무 크게 평가되어 있다. 다음 호에서는 이러한 전이영역에서의 복굴절의 거동에 관한 연구에 대해서 기술한다.

(8권 2호지에 연속)