

무정형 폴리아릴레이트의 점탄성과 복굴절 I

황 의 정 · Tadashi Inoue, Kunihiro Osaki

경도대학 화학연구소

(1993년 1월 18일 접수)

Viscoelasticity and Birefringence of Amorphous Polyarylates I

Eui Jeong Hwang, Tadashi Inoue, and Kunihiro Osaki

Institute for Chemical Research, Kyoto University Uji, Kyoto 611, JAPAN

(Received January 18, 1993)

요 약 : 무정형 폴리아릴레이트에 대해, 고무상 영역에서 유리상 영역에 걸쳐 동적 탄성율, E^* 및 동적스트레인-광탄성 계수, O^* 를 측정하여 고찰하였다. 측정은 205°C에서 255°C 사이의 여러 온도에 대해, 주파수를 1~130 Hz로 변화시키며 행하였고, 시간-온도 환산칙을 적용하여 E^* , O^* 의 마스터 곡선을 합성하였다. 구성한 두 특성치의 주파수 스펙트럼에 대해, 이전에 우리가 제안한 수정 응력-광탄성칙을 적용하여 고찰하였다. 폴리아릴레이트의 동적 탄성율 E^* 는 전형적인 무정형 고분자의 특성을 보였으며, 고무 평단 영역의 탄성율, E_N' 이 다른 고분자에 비해 매우 큰 11.2 MPa를 나타냈다. 동적 스트레인-광탄성 계수 O^* 는, 페닐기가 측쇄로 존재하는 고분자들에 비해 매우 억제된 주파수 의존성을 보였다. 또한 측정된 전 영역에서 양의 값을 보였다. 수정 응력-광탄성칙에 의해 구한 폴리아릴레이트의 응력-광탄성 계수, C_R , C_G 는 각각 $6.8 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$ 과 $2.0 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$ 을 나타냈다. 결정된 광탄성 계수를 이용하여, 측정된 영역에서의 동적 탄성율 E^* 를, 성분 탄성율 E_R^* , E_G^* 로 분리하여, 각탄성율의 발생기구에 대해 고찰하였다. 또한 마스터 곡선 합성시 사용한 각 특성치의 환산이동인자의 온도 의존성에 대해서도 고찰하였다.

Abstract : The complex Young's modulus, E^* , and the complex strain-optical coefficient, O^* , of a conventional amorphous polyarylate were studied around the glassy-to-rubber transition zone. Measurement were performed over the frequency range of 1 to 130 Hz at various temperature between 205°C and 255°C and the master curves were constructed with the time-temperature superposition principle. The E^* of polyarylate showed typical relaxation behavior of amorphous polymers. The rubbery plateau modulus, $E_N' = 11.2 \text{ MPa}$, was higher than the value of common amorphous polymers. The O^* of polyarylate was positive over the whole reduced frequency range. A modified stress-optical rule (M-SOR) proposed previously was applied : by comparing E^* with O^* , the E^* could be separated into two component functions, E_R^* and E_G^* and they allowed the consideration of relaxation mechanism responsible for the complex modulus. The stress-optical coefficients, C_R and C_G , corresponding to E_R^* and E_G^* were $6.8 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ and $2.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, respectively. The temperature dependence of the shift factors used in constructing master curves of E^* , O^* , E_R^* and E_G^* was discussed.

서 론

고분자에 변형을 가할 경우, 물질 내부의 고분자쇄는 강제 변형으로 인하여 응력을 발생시키며, 가해진 변형 응력을 완화시키기 위하여 동적 거동을 하게된다. 이러한 분자쇄 거동을 연구하는 고분자 동력학은 고분자 과학의 매우 중요한 분야로, 고분자의 물성과 관련지어 여러가지 연구가 행해져 왔다.^{1~5} 최근에는 정교한 합성기술의 진보로 인하여, 원하는 특성을 갖는 고분자의 합성이 가능하게 되었고, 분자특성이 정확히 알려진 고분자에 대한 많은 양의 실험과 모델을 이용한 이론과의 비교를 통해서, 특히 고분자 용융체와 용액에 대한 동력학에 대한 이해는 현저한 진보를 이루었다.^{3,4} 이에 비해서 고분자 고체에 대해서는, 물리적 특성과 실험을 통해 얻은 동력학적 특성(완화 시간 분포)과의 명확한 연결이 아직 확립되지 않은 상태이다.

무정형 고분자의 경우, 정상적인 점탄성 거동은 특징적인 4개의 영역, 즉 유리상 영역, 전이 영역, 고무 평단 영역, 유동 영역을 나타내는데, 이중 고무 평단 영역과 유동 영역이 위에서 언급한 고분자 용액과 용융체의 동력학으로 설명되는 영역에 해당한다. 이 영역의 점탄성은 주로, 변형에 의해 감소한 엔트로피와 증대한 자유에너지로 인한, 고분자쇄의 엔트로피 탄성에 기인하며, 장시간의 위상학적 배향 완화 거동을 보인다.⁶ 반면에 고체상의 유리상 영역에서는, 주쇄 전체의 동적 거동은 일어날 수 없게 되고, 주쇄의 부분적인 세그먼트 및 측쇄에 회전 등, 에너지 탄성에 기인한 국부적인 단시간 완화만이 일어나게 된다.⁷ 따라서 이 영역의 동력학은 분자량에 거의 무관하며, 고분자쇄의 부분적 화학구조에 강하게 영향을 받는다.⁷

일반적으로, 임계분자량 M_c 이상의 고분자량을 갖는 무정형 고분자의 유리전이 영역 및 부근 영역은, 위에서 언급한 두가지의 완화모드가 복합적으로 나타난 것으로 생각되며, Stockmayer는 여러가지 고분자들의 유전완화에서도 명확히 다른 두가지 모드 of 가능성을 이론화하였다.⁸ 또한, Adachi 등은 유

전완화와 점탄성 스펙트럼과의 비교로부터 상이한 두개의 완화 거동이 존재함을 추론하였다.⁹ 그러나 이러한 상이한 완화 모드를 분리하여 측정하는 실험 방법은 아직 확립되어 있지 않다.

단시간 완화 영역인 고분자 유리상에 대한 동력학 연구는, 주기 변형에 의한 동적 측정 방법이 더 적합한 것으로 알려져 있는데,² 이러한 동적 측정법과 더불어, Onogi 등은 최초로 폴리에틸렌에 대해,¹⁰ Read는 무정형 고분자에 대해서¹¹ 동적 복굴절 측정을 시행하여, 복굴절과 동력학과의 연관성을 검토하였다. 또한 오래전부터 응력완화, 크립, 동력학 측정시에 관찰되는 복굴절의 변화는, 고분자에 있어서 분자 차원의 점탄성의 발생 원인을 이해하는데, 또한 복굴절의 발생기구와 분자운동의 관계를 조사하기 위하여 유용하게 사용되어 왔다.¹² 특히, 고무, 고분자 용액 및 용융체에 대해서는, 가한 변형응력(σ)과 발생하는 굴절율차(Δn), 즉 복굴절(birefringence)사이에서 비례관계가 성립하는 것이 알려져 있으며 식(1)로 나타내어 진다.^{13~15}

$$\Delta n(t) = C\sigma(t) \quad (1)$$

위 관계식은 응력-광탄성칙(stress-optical rule ; SOR)이라고 불리워지는데, 변형응력과 복굴절 사이의 비례계수인 응력-광탄성 계수(stress-optical coefficient) C 는 시간, 변형, 변형속도에 무관하다. 최초, 이 법칙은 정상류 및 비정상류에 대해서 확인되었으며,¹⁴ 이러한 유동에 대해 측정된 복굴절로부터 법선 응력차(normal stress difference)도 구해질 수 있다.¹⁵ 또한 여러가지 복잡한 유동에서 고분자쇄의 엉킴형태를 이론적으로 예측할 수 있으며,¹⁶ 최근에는 블록공중합체 및 블렌드계에도 응용되고 있다.¹⁷ 그러나 무정형 고분자의 유리전이 영역 및 유리상 영역에서는 응력-광탄성칙이 성립하지 않게 되어, 복굴절 측정범위 및 응용이 제한되게 된다.

우리는 여러가지 무정형 고분자들에 대해, 유리전이 영역 부근 및 유리 영역에서 동적복굴절 측정을 행하여 왔으며,^{18~25} 현상학적인 고찰로부터, 유리전이 영역 부근의 탄성율이 두가지 다른 모드, 즉,

단시간 완화와 관련되어 있는 유리상 탄성율과, 장시간 완화와 관련되어 있는 고무상 탄성율의 혼합으로 이루어져 있다고 가정하였다. 그리고 이 두 모드 각각에 대해 응력-광탄성칙이 성립한다고 하는, 수정 응력-광탄성칙을 제안하였다.¹⁸ 또한 여러가지 계통적인 특성기를 함유하고 있는 고분자들의 유리전이 영역의 탄성율에 대해, 수정 응력-광탄성칙에 의한 해석을 시행하여 유용한 결과를 얻어왔다.^{18~25}

본 연구는 여러 형태의 폐닐기를 주쇄에 함유하고 있는 폴리 아릴레이트에 대해, 유리전이 영역 및 전이 영역 부근의 복굴절과 탄성율을 측정하여 수정 응력-광탄성칙에 의해 해석을 시행하였으며, 이 영역의 점탄성 발생구조에 대해 고찰하였다.

이론적 고찰

복소 탄성율, E^* 와 복소 스트레인-광탄성 계수, O^* 의 정의. 무정형 고분자에, 시간에 따라 주기적으로 변화하는 단축 스트레인,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2)$$

를 가할 때, 주파수 ω 는 동일하지만 위상 $\delta(0 < \delta < \pi/2)$ 만큼 늦게 되는 응력, $\sigma(t)$ 가 발생한다.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3)$$

이때의 복소 탄성율은 아래 식으로 정의된다.

$$E^*(\omega) = \sigma(t)/\varepsilon(t) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (4)$$

$$E'(\omega) = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \quad (5)$$

$$E''(\omega) = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta \quad (6)$$

한편, 이때 연신방향의 굴절을 n_1 과 연신방향에 수직인 방향의 굴절을 n_2 사이에는, 변형에 의한 이 방성에 기인하는 복굴절 Δn 이 발생한다. 이 동적 복굴절은 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$\Delta n(t) = n_1 - n_2 = \Delta n_0 \sin(\omega t + \delta_B) \quad (7)$$

여기서, 복소 영율 E^* 에 대응하는 복소 스트레인-광탄성 계수 O^* 가 다음 식으로 정의된다.

$$O^*(\omega) = \Delta n(t)/\varepsilon(t) = O'(\omega) + iO''(\omega) \quad (8)$$

$$O'(\omega) = (\Delta n_0/\varepsilon_0) \cos \delta_B \quad (9)$$

$$O''(\omega) = (\Delta n_0/\varepsilon_0) \sin \delta_B \quad (10)$$

여기서, δ_B 는 가한 스트레인과 발생하는 복굴절과의 위상차이며, 일반적으로 δ 와 동일하지 않다.

수정 응력-광탄성칙(modified stress-optical rule : MSOR). 서론에서 기술한 바와 같이, 무정형 고분자의 경우 응력-광탄성칙은 고무평단 영역 및 유동 영역에서 성립하며, 그 영역에서의 동적 복굴절의 응력-광탄성칙은 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$O'(\omega) = C_R E'(\omega) \quad (11)$$

$$O''(\omega) = C_R E''(\omega) \quad (12)$$

여기서 C_R 은 응력-광탄성 계수이며, 주파수에 의존하지 않는 일정한 값이다. 위 식에 대한 성립은 여러가지 무정형 고분자에 대해 확인된 바 있다.^{18~25} 그러나 고무상 및 유동 영역보다 단시간측 완화 영역에서는 복굴절의 부호가 반전되는 고분자가 많아, 응력-광탄성칙은 성립하지 않게 된다. PS¹⁸, P2VN³² 등이 그 대표적인 예로, 유리전이 영역에서 부호가 변하는 큰 복굴절 변화를 보여, 응력-광탄성칙에 의한 해석이 불가능하게 된다.

일반적으로 동적 점탄성의 완화 스펙트럼 $H(\tau)$ 는 다음과 같이 정의되며,

$$E'(\omega) + iE''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} d\ln\tau \quad (13)$$

유사한 방법으로 우리는 광탄성 완화 스펙트럼, $H_B(\tau)$ 를 다음과 같이 정의하였다.

$$O'(\omega) + iO''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H_B(\tau) \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} d\ln\tau \quad (14)$$

위에서 언급한 바와 같이, PS는 유리전이 영역 근처에서 복굴절의 변화가 큰(부호가 바뀌는) 대표적인 고분자이다. 그 영역에서 측정한 PS의 $E^*(\omega)$

와 $O^*(\omega)$ 의 스펙트럼에 대해, (13), (14)식에 의해 계산한 점탄성 완화 스펙트럼과, 광탄성 완화 스펙트럼을 고찰한 결과, 광탄성 완화 스펙트럼 $H_B(\tau)$ 는 두 영역으로 나누어져, 단시간 완화 영역(유리상 영역)에서는 양의 부호를, 장시간 완화 영역(고무평단 영역)에서는 음의 부호를 나타냈다. 그럼에도 불구하고 두개의 완화 스펙트럼 사이에는, 단시간 및 장시간 각각의 영역에서 비례관계가 성립하였으며, 그 결과로, 각 영역의 비례계수 C 는 부호와 절대값이 각기 다른 값을 가지고, 고무 평단 영역과 유리상 영역에서 각각 응력-광탄성칙이 성립하였다.¹⁸

$$H_B(\tau) = CH(\tau) \quad (15)$$

그러한 고찰로부터, 우리는 유리전이 영역의 점탄성 스펙트럼이, 두개의 상이한 스펙트럼으로 이루어져 있다고 가정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$H(\tau) = H_R(\tau) + H_G(\tau) \quad (16)$$

$$H(\tau) = C_R H_R(\tau) + C_G H_G(\tau) \quad (17)$$

첨자 R , G 는 각각 고무상과 유리상 영역을 의미한다. 이 스펙트럼의 결과로 부터 다음과 같은 수정 광탄성칙을 제안하여 유리전이 탄성율에 대한 새로운 해석 방법을 제안하였었다.

$$E^*(\omega) = E_R^*(\omega) + E_G^*(\omega) \quad (18)$$

$$O^*(\omega) = C_R E_R^*(\omega) + C_G E_G^*(\omega) \quad (19)$$

여기서 O^* 는 복소 스트레인-광탄성 계수, C_R 과 C_G 는 각각 고무상과 유리상의 응력-광탄성 계수이다.

실 험

시 료. 본 연구에 측정된 고분자는 일본의 유니티카사가 상품으로 판매하고 있는 유폴리머(Upolymer, Unitika Ltd., Japan)와 같은 분자구조를 갖는 것으로, 실험의 정도를 높이기 위해 상업용 고분자보다 높은 분자량을 갖는 고분자를 유니티카사의 연구소로부터 합성해 받아, 정제하여 사용하였다. 이

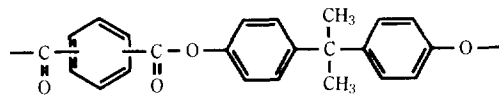


Fig. 1. The repeating unit structure of polyarylate (tere-phthalic acid, iso-phthalic acid and 4,4'-dioxidi-phenyl-2,2'-propane) investigated. The phthalic acid contents are 50/50 tere- and iso-phthalic acids.

폴리아릴레이트의 phthalic acid 세그먼트는 iso-phthalic acid와 tere-phthalic acid의 함량비가 50/50으로, 중복구조는 Fig. 1과 같다. DSC에 의한 T_g 는 195°C이다. 이하 본고에서는 폴리아릴레이트로 칭한다.

측정시편 제조. 동적 복굴절과 탄성을 측정에는 0.7 mm 두께의 필름을 사용하였다. 필름은 폴리아릴레이트를 염화메틸렌 용매에 용해시켜 5 wt% 용액을 제조한 후, 데시케이터내의 테프론판 위에 직경 100 mm 테프론 원통을 정치하여, 용매 증발법에 의해 제조하였다. 염화 메틸렌은 사용전에, 통상의 정제과정을 거친 후, 유리관 다단 증류탑에서 증류하여 사용하였다. 제조한 필름은 10일간 메틸알칼에 침적한 후, 120°C 진공 건조기에서 48시간, 190°C에서 24시간 건조하여 측정에 사용하였다.

측정 및 장치. 측정장치는 동적 연신 레오메터(Rheospectoler DVE 3, Rheology Co., Ltd., Kyoto, Japan)에 복굴절 측정장치를 부착하여, 동적 영율과 동적 복굴절을 동시에 측정할 수 있도록 조합하여 사용하였다. 진동에 의한 장치에러의 개입을 피하기 위하여, 비교적 좁은 주파수 범위인 1~130 Hz내에서, 온도는 205~255°C 범위에서 11개의 온도를 변화시켜 측정을 행하였다. 복굴절 측정장치는, He-Ne 레이저, 두개의 평광판, 보정판, 광측정장치를 조합한 것이다. 동시에 측정된 영율과 광신호는 lock-in 앰플리파이어로 합성하여 해석하였다. 장치의 상세도는 이미 보고하였으므로¹⁸ 본고에서는 생략한다.

결 과

동적 인장 탄성율 E^* 와 스트레인-광탄성계수

O*. 폴리아릴레이트의 유리전이온도 부근의 각 온도에서 측정된, 동적 탄성율의 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 측정온도 범위는 205~255°C였다. Fig. 2 (a)에서 보는 것처럼, 저장 탄성율 E' 는 측정온도

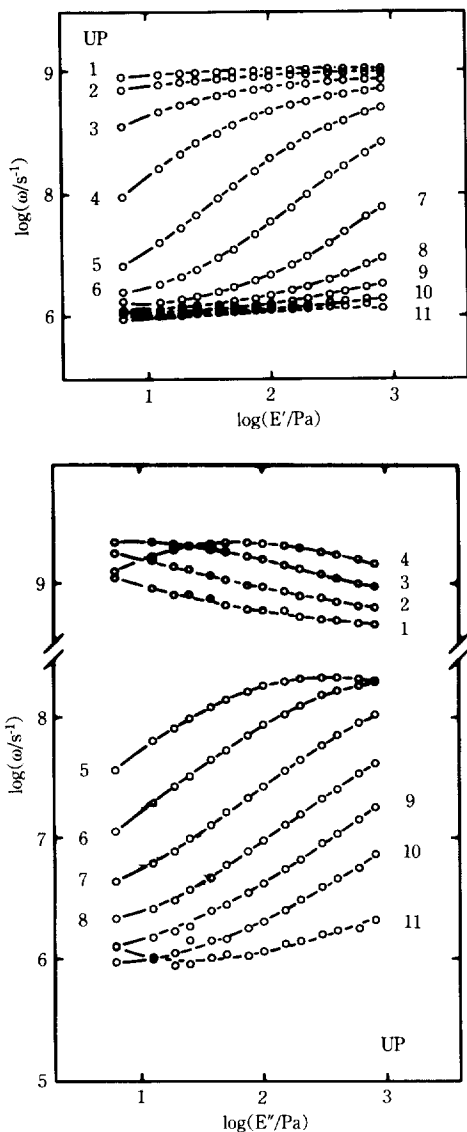


Fig. 2. Logarithmic plot of complex Young's modulus against frequency at various temperatures : a) storage modulus, b) loss modulus. Temperatures in Celsius from 1 to 11 in figure : 205, 208, 212, 216, 220, 224, 229, 234, 239, 245, 255.

영역 중 중간 범위에서 주파수에 따라 큰 변화를 보인다. 반면, 측정온도 최저, 최고 온도에서는 주파수에 따라 완만한 변화를 보여, 주파수 의존성이 급격히 감소함을 알 수 있다. 205°C에서의 저장 탄성율 E' 는 약 10^9 Pa로, 이 값은 대부분의 무정형 고분자들이 유리 영역에서 보이는 E' 값에 해당한다. 측정온도 최고 온도인 255°C에서는, E' 가 약 10^7 Pa를 나타낸다. 같은 온도에서 Fig. 2 b)의 손실탄성율 E'' 는 E' 의 1/10 정도를 보이며, 이 거동은 무정형 고분자의 고무 평단 영역과 유리 영역 사이의, 유리전이 영역의 전형적인 특성에 해당한다. 239°C 이상의 온도에서 측정된 탄성율은 고무평단 영역의 거동에 해당함을 알 수 있다.

Fig. 3에 스트레인-광탄성 계수의 실수부 O' 와 허수부 O'' 를 각각 나타냈다. Fig. 3 a)의 O' 곡선의 변화 형태는, 온도가 감소함에 따라 혹은 주파수가 증가함에 따라 단순 증가의 거동을 보인다. 이 단순 증가형의 변화는, 주파수가 증가함에 따라 부호의 변화를 보이는 폴리스티렌의 복굴절 거동과는 상당한 차이를 보인다. 이 차이는 뒤에서 고분자의 구조와 관련지어 고찰할 것이다. Fig. 3 b)의 O'' 변화 거동은, E'' 와 같이 측정온도 영역에서 최대치를 보이는, 정성적으로는 유사한 거동을 하고 있다.

E^* 와 O^* 의 마스타 곡선. 일반적으로, 제한된 주파수나 온도범위에서 측정된 고분자의 동적 데이터는 시간-온도 중첩원리의 적용에 의해, 넓은 환산 주파수 범위로 확대하여 고찰하는 것이 통상적인 방법이다.² 그러나 유리전이 영역에서의 시간-온도 중첩원리의 적용에 대해서는 많은 논란이 있다.^{5, 27~30} 또한 이미 보고한 폴리스티렌의 스트레인-광탄성 계수에는, 시간-온도 중첩원리의 적용이 불가능함을 확인한 바 있다.¹⁸ 그럼에도 불구하고, 전체적인 동적거동의 고찰을 위하여 시간-온도 중첩원리의 적용에 의해 마스타 커브를 작성하였다. 그리고 이러한 작업은 무의미하지 않다는 것이 후에 기술될 것이다. 작성한 마스타 곡선으로부터 여러 온도에서의 각기 달리 측정된 동적 거동의 총괄적인 고찰이 가능하였다.

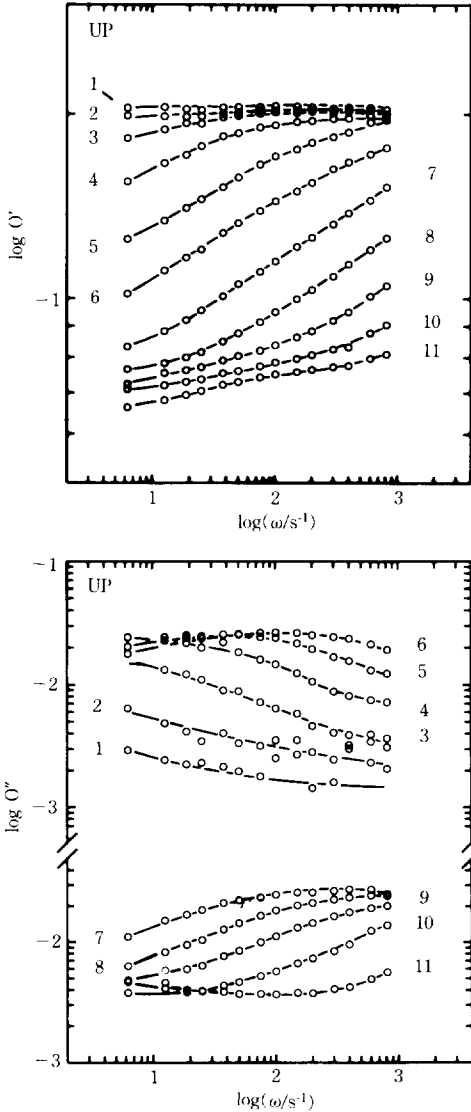


Fig. 3. Logarithmic plot of complex strain-optical coefficient against frequency at various temperatures : a) in-phase strain-optical coefficient, b) out-of-phase strain-optical coefficient. Temperatures are the same as in figure 2.

복소 탄성율 E^* 와 복소 스트레인-광탄성 계수 O^* 의 마스타 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 마스타 곡선은, 각 온도에서 측정된 데이터의 log-log plot의, 주파수축의 수평이동에 의해 연속성이 나타나도록 일치시켜 합성하였으며, 수직 이동은 행하지 않았다.

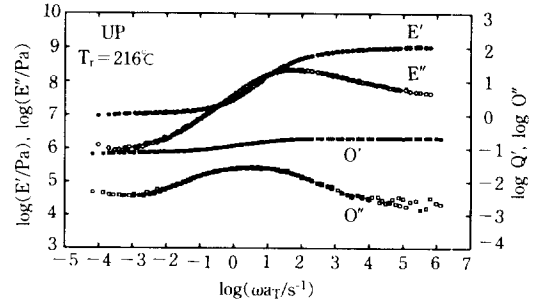


Fig. 4. Logarithmic plot of the temperature-reduced complex Young's modulus and complex strain-optical coefficient as a function of the logarithmic reduced frequency. The reference temperature is 216°C.

온도의 변화에 따른 밀도 변화의 보정없이 합성곡선을 구성하였으며, 보정없이도 잘 일치하였다. 합성의 기존 온도는, 주파수 31.4 rad/sec에서 E' 이 10^8 Pa이 되는 온도를 선택하였으며, 폴리아릴레이트의 경우 216°C였다. 이 기준은, 여러가지 다른 분자구조를 갖는 무정형 고분자의 점탄성 및 복굴절을 측정하여, 구조에 따른 특성을 비교함에 있어서, 유효성을 갖게 하기 위한 것으로, 이미 보고한 문헌¹⁸⁻²⁵에서도 같은 기준을 선택하여 마스타 곡선을 합성하였다. 합성한 환산 주파수는 10개의 데케드에 걸쳐 확장되었다. 고주파 영역의 O^* 데이터의 약간의 분산을 제외하고는, E^* , O^* 마스타 곡선은 매우近似하게 작성됨을 알 수 있다. 그림에서 보이는 전이 영역과 유리상 영역의 복소 탄성율은, 측정된 고분자의 분자량이 엉킴 임계분자량 M_c 이상일 경우, 고분자의 분자량 및 분자량 분포에 관계없는 일정한 형태를 갖는다는 것은 잘 알려져 있다.² 또한 우리도 지금까지 측정한 무정형 고분자의 복소 탄성율에 대해서 같은 결과를 확인하였다. 이것은 이 영역의 분자 거동이, 분자쇄의 일부 즉 측쇄 및 세그먼트의 미세부분의 운동을 반영하고 있기 때문에, 고분자 용융체에 비해 완화시간이 짧은 특성을 나타내며, 결과로 분자량 특성과는 거의 무관하기 때문이다. 측정된 폴리아릴레이트의 E' 는 유리전이 영역에 걸쳐서 10^2 Pa 이상의 sigmoidal 형태의 특성변화를, E' 는 최대값을 갖는 형태 변화를 보인다. 반면에, E^* 에 대응하는

O^* 의 변화는 측정된 범위에서 매우 완만한 변화를 보인다. 복굴절 특성의 크기 변화는 환산 주파수 전역에 걸쳐 10배 이하의 변화를 보여, O^* 의 응답이, E^* 에 비해 매우 낮은 감도를 보인다. 그러나 전체적인 변화 경향을 보면, E' , O' 의 경우 단순 증가형을, E'' , O'' 의 경우 주파수가 증가함에 따라 극대를 보이고 있다. 즉 E^* 와 O^* 의 주파수에 따른 변화 경향은 정성적으로는 일치하는 특성을 보인다. 그러나 O'' 의 최대는 E'' 의 최대가 나타나는 주파수에 비해 저주파수 영역에서 나타나며, 고주파수 영역에서 E' 의 평형에 도달하는 주파수가 O' 에 비해 고주파수 영역으로 치우쳐 나타나고 있다. 이것은 점탄성과 복굴절의 완화 거동이 동일하지 않음을 시사한다. 그럼에도 불구하고 주목할 것은, 고주파수 영역에서 E'' 와 O'' 가, 주파수 증가에 따라 같은 기울기로 감소하는 변화형태를 보이는 것인데, 측정된 여러가지 무정형 고분자들이 동일하게 나타내는 특성이다.

측정된 폴리아릴레이트는 페닐기가 여러형태로 주쇄에 함유되어 있고, 페닐기가 분자 주쇄에 함유되어 있는 구조를 갖는 시료의 복굴절의 변화는, 페닐기가 측쇄로 존재하는 고분자에 비해, 매우 억제된 변화를 보였다. 그러나 PS^{18} , $P2VN^{32}$ 과 같이 페닐기가 측쇄로 존재하는 경우, 폴리아릴레이트와는 달리, 큰 복굴절의 변화를 보이며, 측정된 영역에서 복소 탄성율의 변화 경향과 정성적으로도 일치하지 않는다. 즉 고무평단 영역에서 유리 영역에 걸친 주파수 범위의 복굴절의 주파수 의존성은, 고분자의 구조에 따라서 명확히 달리 거동함을 확인하였다.^{18~25} 이와같은 복굴절의 구조 의존성은 탄성 발생기구와 관련하여 생각할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 측정 영역의 저주파수 영역(고온 영역)에서는 변형에 의해 평형상태의 배좌(conformation)에서 벗어나는 것에 의해 엔트로피가 감소하여 탄성이 발생하게 되고, 온도가 저하함에 따라 변형에 의한 분자 배향이 억제되는 고주파수 영역(저온 영역)에서는 분자간의 거리의 변화와 submolecule의 분자각 배향에 의해 탄성을 발생시키게 된다. 따라서 이 영역에서 복소 탄성율 E^* 은 고분자의 종류에 관계없이 거의 일정하

여, 주파수 스펙트럼으로부터 고분자의 구조와 관련한 어떠한 정보를 구별해 낼 수 없다. 반면에 복굴절은, 광학적 이방성을 나타내는 관능기가 연신방향으로부터 벗어나는 배향도에 의존하므로, 주파수 혹은 온도 변화에 따라 탄성발생 기구가 변해감에 따라서, 복굴절의 발생 근원도 점차 변해간다. 큰 광학적 이방성을 나타내는 페닐환이 측쇄로 존재하는 폴리스티렌의 경우의 동적 복굴절 O^* 은 두성분 O' , O'' 모두 -에서 +로의 커다란 변화를 보였다.¹⁸

페닐환이 주쇄로 존재하는 폴리아릴레이트의 경우, 측정된 전 영역에서 동적복굴절은 양의 값을 보이고 있다. 즉, 복굴절의 유리전이 영역 부근에서 고분자의 구조에 의해 강하게 영향을 받음을 나타낸다. 따라서 고분자의 구조에 차이를 나타내는 동적 복굴절은, 유리전이 영역과 유리상 영역의 분자동력학에 대한 유용한 정보를 포함하고 있음을 알 수 있다. 그런 의미로, 두 특성 E^* , O^* 의 비교에 의해 얻어진 응력-광탄성 계수, C_R , C_G 는 중요한 의미를 갖는다.

고찰

동적 변형에 대한 유리상 영역으로부터 고무평단 영역에 걸친 복굴절과 탄성율의 측정으로부터, 기계적 특성에 대한 다른 완화 기구의 기여를 고찰하기 위해, 수정 응력-광탄성치를 제안하였으며, 수정 응력-광탄성치에 대한 방정식은 앞에 서술한 바 있다. 즉, 현상학적 고찰로부터, 유리전이 영역의 탄성율, E_{CR}^* 이 상이한 두가지 기구의 혼합으로 되어 있다고 가정하였다. 한편, 이것은 이 영역의 동적 탄성율에 기여하는 상이한 두가지 기구의 존재를 확인하는 많은 보고를 보더라도 무리한 가정은 아님을 알 수 있다. 그 완화 기구 하나는 고무상 영역의 탄성율 E_R^* 을 발생시키는 기구로, 고분자쇄 전체의 위상학적 거동, 즉 엔트로피적 탄성과 관계가 있다. 또 다른 기구는 유리상 영역의 탄성율 E_G^* 을 발생시키는 기구로, 고분자의 submolecule보다 작은 부분, 즉 고분자 측쇄와 미세 세그먼트의 부분적인 운동에 기

인하는 엔탈피적 탄성과 관계가 있다. 이러한 수정 응력-광탄성칙의 가정에 의해, 유리전이 영역의 탄성율 E_{GR}^* 은 $E_R^* + E_G^*$ 로 표시된다. 그리고, 전이 영역의 고주파 영역에서 E_R^* 는 E_G^* 보다 전체 탄성율에 대해 기여가 무시할 만큼 작으며, 저주파 영역에서 E_G^* 는 E_R^* 보다 무시할 만큼 기여가 작다는 현상학적인 고찰을 적용하여, 앞에서 언급한 고무상과 유리상 성분 각각에 대해 일반적인 응력-광탄성칙이 성립한다고 가정하였다. Stein이 유리전이 영역에서 응력-광탄성 계수의 변화가 탄성의 발생기구와 관련 지을 수 있음을 제안한 후,³³ Read,¹² Priss 등²⁸은 여러 종류의 고분자에 대해 동적 복굴절을 측정하였다. 그리고 이들은 고무상 영역의 배향과 유리상 영역의 변형에 의한 다른 2개의 탄성 발생기구가 비평형 상태의 전이 영역에서 점차 변해간다고 생각하여, 이것을 분리하는 수정 응력-광탄성칙을 제안하였다. 그들은 유리상 영역에서는 열운동이 제한되어 엔트로피 탄성기구에 의한 응력이 0이 된다고 가정한 반면에, 우리가 제안한 수정 응력-광탄성칙은 실험으로부터 수종의 고분자에 대해 유리상 영역에서 $O'' \propto E''$ 함을 발견하여, $O'' = C_G E''$ 라는 가정에 기초한다.¹⁸

이러한 수정 응력-광탄성칙의 응력광탄성 계수 C_R , C_G 는 일반적인 응력-광탄성칙의 응력광탄성 계수 C 와 마찬가지로, 주파수와 온도에 무관한 상수값으로 가정된다.

앞에서 고찰한 탄성율과 복굴절의 마스타 곡선에서, 모두 평단 영역과 유리상 영역의 탄성율과 스트레인-광탄성 계수의 비교로부터, 아래와 같은 각각의 광탄성 계수값을 얻었다.

$$C_R = 6.8 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$$

$$C_G = 2.0 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$$

이것은 측정된 폴리아릴레이트의 고유상수값이며, 이 광탄성 계수를 수정 응력-광탄성칙에 적용함으로써, 유리전이 영역의 탄성율에 대한 유리상 성분과 고무상 성분의 정성적, 정량적인 기여를 고찰할 수 있다.

수정 응력-광탄성칙에 의한 해석. 위에서 구한 응력-광탄성계수 C_R , C_G 를 사용하여 각각의 온도에서 측정한 데이터에 대해 수정 응력-광탄성칙을 적용함으로써, 두가지 다른 완화과정의 유리상 성분과 고무상 성분으로 분리하였다. 또한 분리된 성분의 각각에 대해, 시간-온도 환산칙을 적용하여 E_R^* , E_G^* 두 성분의 마스타 곡선을 구성하였다. 기준 온도는 역시 216°C 로 선택하였다. Fig. 5에서 보듯이 두 성분함수 E_R^* , E_G^* 에 대해 시간-온도 환산칙이 잘 적용됨을 알 수 있다.

저장 탄성율 E' 에 대한 두 성분의 기여에 대해서 고찰해 보면, 측정된 영역의 고주파수 영역, 즉 유리상 영역에서의 탄성율에 대한 주요 기여는 유리상 성분의 E_G' 이며, 주파수가 낮아짐에 따라 E_G' 의 기여는 기울기 2로 급격히 감소해 간다. 그와 동시에 유리전이 영역에서부터 고무상 성분 E_R' 의 기여가 상대적으로 빠른 속도로 형성되는 것을 알 수 있다. 더 우기 주파수가 낮아져 고무평단 영역에 들어서면, 유리상 성분의 기여는 완전히 없어지는 것을 알 수 있고, 이것은 현상학적인 고찰과도 일치하는 것이다. 그러나 특기할 만한 것은, 유리상 영역의 탄성율에 대해 고무상 탄성 E_R' 의 기여가 전혀 없는 것이 아니라, 약 2% 정도로 존재한다고 하는 점이다. 이것은 유리상 영역에서 고무상 탄성의 기여가 전혀 없다고 가정하는 Priss와 Read의 고찰과는 다른 결

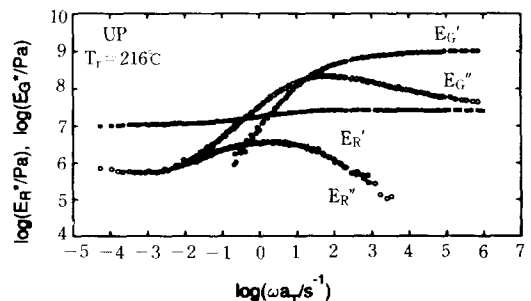


Fig. 5. Logarithmic plot of the temperature-reduced component functions E_R^* and E_G^* as a function of the logarithmic reduced frequency separated from E^* with modified stress-optical rule. The reference temperature is 216°C .

과이다.

순실 탄성을 E'' 에 대한 각 성분의 기여를 보면, 측정된 영역의 고주파수 영역에서는, 고무상 성분 E_R'' 의 기여는 무시할 정도로 작으며, 유리상 성분 E_G'' 의 기여가 주로 작용하고 있다. 저주파수 측으로 이동하여, 유리전이 영역에 들어서서도, 주요 기여는 유리상 성분 E_G'' 이며, 고무평단 영역에 들어섬으로서 비로소, 유리상 성분의 기여가 기울기 1로 감소하여 소멸되어 감을 알 수 있다.

이와같은 고찰로부터, 유리전이 영역 하단부 이하의 저주파수 영역에서, 고분자의 물리적 특성을 결정하는 것은 고무상 탄성의 E_R^* 이고, 온도가 낮아짐에 따라 유리전이 영역 부근에서 유리상 탄성, E_G^* 의 기여가 급격히 증가하여, 유리상 성분의 물성을 거의 완전히 제어하게 됨을 알 수 있다. 지금까지 관찰해 온 무정형 고분자들의 수정 응력-광탄성칙에 의한 분리 스펙트럼에서도 같은 경향을 확인하였다.^{18~25} 즉 두 성분 스펙트럼중의 E_G^* 스펙트럼은 주의깊은 기준온도의 선택에 의해 고분자의 종류에 관계없이 거의 일정한 거동을 보였으며, E_R^* 스펙트럼은 고분자의 분자구조에 의해 각기 다른 주파수 의존성을 보였다. 이것은 고무상 영역과 유동 영역에서의 점탄성 변화가 고분자의 종류와 배좌에 의해 영향을 받는 사실과도 일치한다.

분리한 폴리아릴레이트의 두개의 스펙트럼의 특성을 이미 보고한 PS¹⁸, BPA-PC²⁴ 고분자에 대한 것들과 함께 비교하여 Table 1에 나타냈다. 언급해 둘 것은, 폴리아릴레이트의 고무평단 영역 탄성을, E_N' 이 11.

2 MPa로, 다른 고분자에 비해 매우 큰 값을 나타낸다. 즉, PS의 약 20배, BPA-PC의 1.4배로 매우 높은 값을 보인다. E_N' 의 단순 고무탄성 이론에 의한 표현은 다음 식으로 나타내어 지며,

$$E_N = \rho RT / M_e \quad (2)$$

위 식에 의하면, 측정된 폴리아릴레이트의 영킹점간의 분자량, M_e 는 PS와 BPA-PC에 비해 매우 작은 것으로 생각된다. Table 1을 보면, 고무성분 광탄성 계수 C_R 은 고분자의 종류 및 구조에 따라 큰 차이를 보인다. 특히 폴리스티렌은 음의 값을 갖는다. 이것은 큰 광학적 이방성을 나타내는 페닐환이 축쇄로 존재하는 고분자에서 관찰되는데, 연신변형에 대해 연신방향에 수직방향으로 존재하는 페닐기가 변형에 의해 변형도가 크게 변함에 의해 나타나는 특성이다. 이는 P2VN의 측정에서도 확인한 바 있다.³² 반면에, 본 연구에서 측정된 폴리아릴레이트의 광학적 이방성은 페닐환이 주쇄에 함유되어 있는 고분자의 경우와 같이, 연신 변형에 대해 빠른 시간에 배향이 완화되어 축쇄로 존재하는 고분자보다 훨씬 억제된 이방성을 보인다. 이러한 특성은, 페닐기의 배좌를 고려한 분자설계법에 의해 작은 광탄성 계수 C_R 를 갖는 고분자의 합성이 가능함을 시사하며, 성형시 광학적 이방성을 억제하는 것이 요구되는 광디스크, 광학재료, CD의 재료 개질에 대한 적용 가능성을 시사한다.

유리상 영역에서 분자운동은, 온도가 낮아짐에 따라 분자쇄간 상호작용에 의한 협동성이 점점 억제되

Table 1. Characteristic Values of the Young's Modulus and the Component Functions of E_R^* and the Stress-Optical Coefficients(Br Represents Brewsters Which is Equal to 10^{12}Pa^{-1})

Polymers	E_N^a (MPa)	$E_{R_{\infty}}^b$ (MPa)	$E_{G_{\infty}}^c$ (MPa)	$E_{R_{\max}}''$ (MPa)	γ^d —	C_R (Br)	C_G (Br)	T_r (°C)
UP	11.2	27	1120	3.5	27.1	6800	20	216
PS	0.6	12	2500	3.3	44	-5000	32	116
BPA-PC	8	26	1500	3.1	11	5000	35	160

^a Rubbery plateau modulus.

^b Limited storage modulus of rubbery component function in high frequency.

^c Limited loss modulus of glass component function in high frequency.

^d Ratio of the frequencies where the E_G' and E_R' show maximum.

고, 부분적인 분자쇄 운동 및 측쇄의 자유회전 운동만이 허용되게 된다. 이것은 많은 연구자들이 여러 가지 실험으로 확인한 결과이다. 이와같은 관점에서, 페닐기가 주쇄에 함유되어 있는 고분자의 유리상 영역에서의 광학적 이방성을 고찰하면, 주쇄의 미세 부분의 운동만이 허용될 것이기 때문에, 온도가 낮아짐에 따라 이방성은 평형 상태에 도달하게 될 것이다. 이것은 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 즉 유리상 영역에서 동적 저장 광탄성 계수 O' 은 거의 일정치를 나타내고, 동적 손실 광탄성 계수 O'' 은 소멸되어 가는 경향을 보인다. 또한 언급해 둘 것은, 이 영역에서의 광탄성 계수 $O''(\omega)$ 이 다른 완화특성(예를 들면, β , γ 완화)의 개입에 무관하다는 것이다. 일반적으로, 유리상 영역의 β 완화는 고분자의 측쇄 운동에 기인하며, β 완화의 개입이 유리상 탄성율(특히 E'')의 증가로 나타난다는 것은 잘 알려진 사실이다.² 유리상 영역에서, 이러한 β 완화의 개입으로 인하여 큰 E'' 을 나타내는 고분자의, E'' 에 대응하는 O'' 의 변화는, β 완화의 개입이 거의 없는 고분자의 유리상 영역의 O'' 의 변화 경향과 일치함을 보였다. 따라서 광학적 이방성은, β 완화의 원인이 되는 분자동력학에 영향을 받지 않는 것으로 보여진다.

이러한 복굴절 특성과, 여러 고분자에 대해 거의 일정한 값을 나타내는 응력-광탄성 계수 C_G 로부터, 근접 유리상 영역에서 β 완화에 의한 유리상 탄성율의 변화량을 추정가능케 한다. Table 1에서 보듯이, 유리상 영역에서 결정되는 유리상 광탄성 계수 C_G 는 거의 일정한 값을 나타내어, 고분자의 분자구조에 별로 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

이동인자 a_T 의 온도의존성. E^* , O^* 의 마스타 곡선과, 수정 응력-광탄성칙에 의해 분리한 E_R^* , E_G^* 의 마스타 곡선을 구성하는데서 구한 온도-시간 이동인자(shift factor)의 온도 의존성을 Fig. 6에 나타냈다. 기준온도가 216°C임은 이미 기술하였다. 그림에서 두 특성치 E^* 와 O^* 에 대한 온도 의존성은 거의 일치하나 미묘한 차이를 보인다. 즉 O^* 의 의존성이 E^* 보다 약간 큰 특성을 보인다. 이미 보고한 PS의 경우도 같은 경향을 보였으나, a_T 의 온도 의존성은

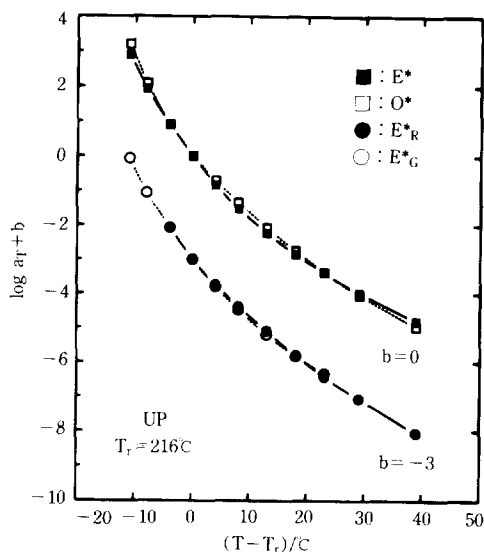


Fig. 6. The temperature dependence of the time-temperature shift factors of E^* , O^* , E_R^* and E_G^* . The reference temperatures are all the same as 216°C.

더 큰 차이를 나타냈었다. 이것으로부터 기계적 특성과 복굴절 특성치의 완화 기구가 다름을 알 수 있고, 같은 변형에 대해 복굴절 완화가 기계적 완화보다 단시간 완화척도를 갖는 것으로 생각된다. 분리한 두개의 스펙트럼, E_R^* 와 E_G^* 에 대한 온도의존성은 거의 비슷함을 알 수 있다. 이것은 다른 고분자의 특성과 조금 다른 것으로, E_G^* 에 대한 이동인자의 온도 의존성이 E_R^* 의 그것보다 큰 특성을 나타냈었다.^{18~25} 또한, 그러한 사실로부터, 기계적 특성치의 유리전이 영역부근에서 시간-온도 환산칙의 적용이 불합리하다는 결론을 얻었다. 그러나 이 결과에서 보듯이 두 성분의 온도 의존성은 거의 비슷하여, 폴리아릴레이트에 대해 시간-온도 환산칙을 적용하여 고찰한 것이, 결과적으로 합리적이라 할 수 있다.

Acknowledgments : We gratefully acknowledge that the polyarylate was kindly supplied by the Unitika Co., Ltd.. This study was supported by a Grand-in-Aid for Scientific Research(02453101) of the Ministry of Culture, Science, and Education of Japan.

참 고 문 헌

1. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
2. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1980.
3. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, Oxford, 1986.
4. V. R. Raju, E. V. Menezes, G. Marin, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, **14**, 1668 (1984).
5. K. L. Ngai, D. J. J. Plazek, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2159 (1985).
6. S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
7. G. E. Robert, E. F. T. White, "The Physics of Glassy Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1973.
8. W. H. Stockmayer, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539 (1967).
9. K. Adachi, H. Yoshida, F. Fukui, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **23**, 3138 (1990).
10. S. Onogi, D. A. Keedy, and R. S. Stein, *J. Polymer. Sci.*, **50**, 15 (1961).
11. B. E. Read, *Polymer*, **3**, 143 (1962).
12. B. E. Read, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 835 (1983).
13. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
14. J. L. S. Wales, "The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts", Delft Univ. Press, Delft, Netherlands, 1976.
15. H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
16. K. Osaki, S. Kimura, and M. Kurata, *J. Rheol.*, **25**, 549 (1981).
17. K. Osaki, E. Takatori, M. Ueda, M. Kurata, T. Kotaka, and H. Ohnuma, *Macromolecules*, **22**, 2457 (1989).
18. T. Inoue, H. Okamoto, and K. Osaki, *Macromolecules*, **24**, 5670 (1991).
19. T. Inoue, H. Okamoto, H. Hayashihara, and K. Osaki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 409 (1992).
20. H. Okamoto, H. Hayashihara, T. Inoue, and K. Osaki, *Nihon Rheoloji Gakkaishi*, **19**, 220 (1991).
21. T. Inoue, E. J. Hwang, and K. Osaki, *J. Rheol.*, **36**, 8, 1737 (1992).
22. T. Inoue, E. J. Hwang, and K. Osaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **70**, 2 162 (1992).
23. H. Okamoto, E. J. Hwang, T. Inoue, and K. Osaki, *Nihon Rheoloji Gakkaishi*, accepted in press.
24. E. J. Hwang, T. Inoue, and K. Osaki, *Polymer*, accepted in press.
25. E. J. Hwang, T. Inoue, and K. Osaki, *Polym. Eng. Sci.*, accepted in press.
26. A. Kuske, G. Rovertson, "Photoelastic Stress Analysis", John Wiley Chichester, 1977.
27. C. J. Wust and D. C. Bouge, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1931 (1983).
28. L. S. Priss, I. I. Vishnyakovm, and I. P. Pavlova, *Int. J. Polym. Mat*, **8**, 85 (1980).
29. A. Alegria, E. Macho, and J. Colmenero, *Macromolecules*, **24**, 5196 (1991).
30. J. Y. Cavaille, S. Etienne, J. Perez, L. Monnerie, and G. P. Johari, *Polymer*, **27**, 549 (1986).
31. R. Wimberger-Friedl, *Rheol. Acta*, **30**, 329 (1991).
32. In Preparation, to be published.
33. R. S. Stein, "Newer Method of Polymer Characterization", Interscience, New York, 1964.