

고분자 점탄성에서 Time-Strain Non-Separability와 그 열역학적 의미

권영돈

성균관대학교 응용화학부

(2001년 4월 23일 접수)

Time-Strain Non-Separability in Polymer Viscoelasticity and Its Thermodynamic Consequence

Youngdon Kwon

School of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,

Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

†e-mail : ydkwon@yurim.skku.ac.kr

(Received April 23, 2001)

요약: 실험적 사실에 근거하여 고분자 유체의 점탄성 구성방정식에 빈번히 적용되어온 time-strain separability 가설의 타당성을 수학적 안정성 관점에서 분석한다. 안정성 조건으로는 방정식의 빠른 응답과 관련된 Hadamard 안정성과 소산 성질에 의하여 결정되는 소산 안정성이 있으며, asymptotic 분석을 이용한 결과 가설을 따르는 구성방정식은 Hadamard 또는 소산 불안정함이 증명되었다. 응력완화 실험에서 이미 관찰된 짧은 시간영역에서 time-strain separability의 가설이 적용되지 않는다는 사실은 본 결과와 일치한다. 따라서 separability를 구성방정식에 적용하는 것은 수학적 불안정뿐 아니라 열역학적 모순점을 나타내게 되며, 또한 실험에서도 그 타당성의 한계에 주의할 필요가 있다. 더욱이 damping 함수 역시 실제와는 무관한 가상적 값을 제공하므로 damping 함수의 사용은 긴 시간영역에서 응력완화 거동을 기술하기 위한 curve fitting 이상의 의미는 없다 하겠다.

ABSTRACT: We investigate, in the viewpoint of mathematical stability, the validity of the time-strain separability hypothesis employed in polymer viscoelasticity on the basis of experimental results. There have been suggested two distinct stability criteria such as Hadamard related to quick response and dissipative stability conditions, and in the limit of high deformation rate we have proved that separable constitutive equations are either Hadamard or dissipative unstable. The fact that the separability is not valid in the short time region in stress relaxation experiments exactly coincides with the results of our analysis. Therefore, since the application of the separability hypothesis incurs thermodynamic inconsistency as well as mathematical instability, such application should be avoided in the formulation of constitutive equations. In addition, careful attention should be paid to the limit of its validity even in experiments. It is also proved that there is neither theoretical nor physical validity of using the damping function.

Keywords: time-strain separability, Hadamard stability, dissipative stability, damping function.

서 론

고분자 유변학에서 점탄성 구성방정식은 대상 물질의 변형과 응력의 관계를 설명하는 수학적 표현으로 적분형과 미분형 방정식으로 크게 나눌 수 있다. 지금까지 수십 개의 모델식이 유도되어 뚜렷한 선택기준 없이 고분자 유동과 공정 해석에 적용되어 왔다. 점탄성과 그 구성방정식에서 time-strain separability는 계단과 전단변형을 (step shear strain)을 가한 뒤 진행되는 응력완화 거동이 가해진 변형을 진폭과 관계없이 모두 평행하다는 실험적 사실에 근거하여, 실험 데이터 및 이론 유도에 도입되는 가설이다. 특히 점탄성 구성방정식의 모델링 시에 이 가설을 적용하면, 구성방정식에서의 미지 함수 (damping function)를 응력완화의 간단한 실험 한 가지로 구할 수 있다는 장점 때문에 널리 적용되어 왔다. 하지만 이와 같은 가설은 그 적용 이전에 수학적, 그리고 물리적 특히 열역학적 타당성의 검증이 우선되어야 한다. 특히 이미 오래 전 Einaga 등이¹ 응력완화 실험에서 빠른 응답의 경우 위의 가설이 성립하지 않음을 밝혔고, 따라서 가설의 도입으로 인하여 이 빠른 응답에 해당되는 결과를 무시할 경우 발생할 가능성이 있는 문제점을 연구하여 가설이 물리적으로 정당함을 검증하여야 할 것이다.

본 연구에서는 설명한 time-strain separability 가설이 수학적, 그리고 열역학적 모순점을 야기하게 되는 사실을 수학적 안정성 분석을 통하여 밝힌다. 점탄성 구성방정식의 경우 적용되는 안정성 조건으로는 크게 나누어 Hadamard 안정성과 소산 (dissipative) 안정성의 조건이 있다.² Hadamard 안정성은 파장이 짧고 진동수가 높은 파동에 의한 외란에 대한 방정식의 안정성을 의미하며, 구성방정식의 탄성과 같은 빠른 응답을 나타내는 항에 의하여 결정되므로 방정식의 미분연산자와 열역학 potential의 성질을 설명한다. 반면에 소산 안정성은 구성방정식의 소산에 관련된 항 (dissipative terms)에 의하여 결정되며, 적분형 구성방정식의 경우 소산항은 hereditary 적분에 내재되어 있다.

사실 구성방정식의 수학적 안정성에 관한 최근의 결과를 보면, time-strain separability를 따르는 적분형 구성방정식 (K-BKZ 모델, Wagner 모델 등)

과 Doi-Edwards 모델 모두 불안정한 것으로 증명되었고,^{2,3} 따라서 본 연구를 통하여 그 불안정성의 원인을 밝힐 수 있다. 또한 실험 데이터를 해석하거나 묘사하기 위하여 빈번히 사용되는 damping 함수 사용의 이론적 근거가 불분명함을 증명한다.

수행되는 안정성 해석에는 time-strain separability 가설이 직접 표현 가능한 1차 적분형 구성방정식을 적용하며, 앞에서 언급한 두 가지의 안정성 조건이 모두 만족될 수 있는지를 밝힌다.

적분형 구성방정식의 안정성 해석. 본 연구에서는 time-strain separability가 직접 표현 가능한 적분형 구성방정식의 수학적 안정성을 고려한다. 일반적인 1차 적분형 점탄성 구성방정식은 Rivlin-Sawyers 형태로 주어진다.

$$\sigma = -p\delta + \int_{-\infty}^t \left[\hat{\varphi}_1(t-t'; I_1, I_2) C^{-1} - \hat{\varphi}_2(t-t'; I_1, I_2) C \right] dt' \quad (1)$$

여기에서 σ 는 전응력 텐서, p 는 압력, δ 는 단위 텐서, C^{-1} 와 C 는 각각 Finger와 Cauchy 변형을 텐서이다. 각각의 구성방정식에 따라 다양하게 표현되는 $\hat{\varphi}_1$ 과 $\hat{\varphi}_2$ 는 시간 t , 그리고 C^{-1} 의 basic invariant I_n ($n=1, 2, 3$)의 함수가 되고, invariant는 다음과 같이 정의된다.

$$I_1 = \text{tr } C^{-1}, \quad I_2 = \text{tr } C, \quad I_3 = \det C^{-1} = 1 \quad (2)$$

위의 식에서 time-strain separability를 고려하면 식 (1)은

$$\sigma = -p\delta + \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[\varphi_1(I_1, I_2) C^{-1} - \varphi_2(I_1, I_2) C \right] dt' \quad (3)$$

로 쓸 수 있으며, $m(t-t') = \frac{dG(t-t')}{dt'}$, 그리고 $G(t)$ 는 완화 탄성률이다.

이전 연구결과에 따르면,² Wagner 나 Papanastasiou 구성방정식과 같은 nonhyper-viscoelastic 모델식 (구성방정식이 열역학 에너지 항을 갖지 않는 모델식)은 언제나 Hadamard형태의 불안정

함이 증명되었고, 따라서 수행되는 해석에는 열역학 에너지 관계식을 만족시키는(따라서 열역학 제1법칙을 만족시키는) 아래의 hyper-viscoelastic형의 구성 방정식만을 고려한다.

$$\varphi_1 = \frac{\partial U}{\partial I_1}, \quad \varphi_2 = \frac{\partial U}{\partial I_2}, \quad \varphi_{12} = \varphi_{21} \left(\varphi_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial I_i \partial I_j} \right) \quad (4)$$

U 는 열역학 탄성 potential을 나타낸다. 우리가 편의상 C^{-1} 를 c 로 표현하면, Cayley-Hamilton 등식에 의하여 Cauchy 응력 텐서 $C = c^2 - I_1 c + I_2 \delta$ 로 표현되며, 따라서 식 (3)은

$$\begin{aligned} \sigma &= -p' \delta + \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[\varphi_1 c + \varphi_2 (I_1 c - c^2) + \varphi_3 I_3 \delta \right] dt' \\ &= -p' \delta + \tau \end{aligned} \quad (5)$$

로 쓰여진다. 여기에서 $p' = p + \int_{-\infty}^t m(t-t') \varphi_2 I_2 dt'$, 그리고 $\varphi_3 \equiv \frac{\partial U}{\partial I_3}$ 는 비압축성 유동의 경우 없어진다.

Finger 변형을 텐서 c 는 다음의 미분방정식과 초기 조건을 만족시킨다.

$$\overset{\nabla}{c} = \frac{dc}{dt} - (\nabla v)^T \cdot c - c \cdot (\nabla v) = 0, \quad c|_{t=t'} = \delta \quad (6)$$

$\overset{\nabla}{c}$ 는 텐서 c 의 upper convected time derivative를 나타내고, ∇v 는 속도 v 의 gradient를 표시한다. 위의 구성방정식은 아래의 운동방정식과 연속방정식과 결합되어 비압축성 유동의 지배방정식을 구성한다.

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla \cdot \sigma \quad (7)$$

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (8)$$

여기에서는 점탄성 고분자 유체의 등은 비압축성 유동만을 고려하며, 또한 운동방정식에서 좀더 간단한 수학적 분석을 위하여 중력 효과는 생략하였다.

Hadamard형 안정성 해석. Hadamard형 안정성이란 높은 진동수와 짧은 파장의 파동에 의한 외란

(disturbance) 하에서 방정식(원래는 미분형 방정식에 정의되었음)의 수학적 안정성을 의미한다. 먼저, τ_0, c_0, v_0, p_0 가 외란이 가해지기 전 유동의 기본 해라 가정하고 다음의 외란을 가한다.

$$\begin{aligned} \{ \tau, c, v, p' \} &= \{ \tau_0, c_0, v_0, p_0 \} \\ &+ \varepsilon \{ \tilde{\tau}, \tilde{c}, \tilde{v}, \tilde{p} \} \exp \left[\frac{i(k \cdot x - \omega t)}{\varepsilon} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$\{ \tilde{\tau}, \tilde{c}, \tilde{v}, \tilde{p} \}$ 는 각각의 해당 변수에 가해진 외란의 진폭을 나타내며, k 는 wave 벡터, x 는 위치벡터, ω 는 각속도, 그리고 ε 는 파동의 미소 진폭(infinitesimal amplitude)를 나타내는 파라미터이며, ($|\varepsilon| \ll 1$), 또한 파동의 높은 진동수와 짧은 파장을 함께 의미한다. 여기에서 안정성이란 가해진 외란이 시간이 지남에 따라 소멸되거나 작은 값으로 유지되는 것을 말하며, 위의 식으로부터 각속도 ω 가 양의 허수부를 갖게 되면 이 안정성 조건이 위배되어 불안정성을 의미하게 됨을 알 수 있다.

이제 식 (9)를 식 (5)-(8)에 대입하고, 선형안정성 분석을 위하여 ε 에 대한 가장 낮은 차수의 항만을 남기고 정리하면,

$$-\rho \Omega \tilde{v}_i = -\tilde{p} k_i + R_{ijpq} \tilde{c}_{pq} k_j, \quad (10)$$

$$k \cdot \tilde{v} = 0 \quad (11)$$

$$\tilde{c}_{ij} \Omega + \tilde{v}_i k_p \tilde{c}_{pj} + \tilde{c}_{ip} k_p \tilde{v}_j = 0 \quad (12)$$

의 외란에 대한 연립방정식을 구할 수 있다. 위에서 다음의 정의가 사용되었다.

$$R_{ijpq} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial c_{pq}} + \frac{\partial \tau_{ji}}{\partial c_{qp}} \right) \quad (13)$$

$$\Omega = \omega - k \cdot v \quad (14)$$

식 (14)의 Ω 는 Doppler shift가 고려된 진동수로서의 허수부를 갖게 되면 외란이 시간에 따라 지수함수적으로 증가하는 불안정성을 의미한다.

식 (10)~(14)를 정리하면 다음의 식을 얻는다.

$$\rho\Omega^2 \tilde{v}^2 = \tilde{v}_i^* k_j \tilde{v}_p k_q \int_{-\infty}^t m(t-t') B_{ijpq} dt' \quad (15)$$

여기에서

$$\tilde{v}^2 = \tilde{\mathbf{v}}^* \cdot \tilde{\mathbf{v}} (\tilde{\mathbf{v}}^* \text{는 } \tilde{\mathbf{v}} \text{의 complex conjugate}) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} B_{ijpq} = & \varphi_1 \delta_{ip} c_{jq} + \varphi_2 (I_1 \delta_{ip} c_{jq} - \delta_{ip} c_{jq} c_{pq} - c_{ip} c_{jq} + c_{ij} c_{pq}) \\ & + 2\varphi_{11} c_{ij} c_{pq} + 2\varphi_{12} [(I_1 c_{ij} - c_{is} c_{sj}) c_{pq} + c_{ij} (I_1 c_{pq} - c_{ps} c_{sq})] \\ & + 2\varphi_{22} (I_1 c_{ij} - c_{is} c_{sj}) (I_1 c_{pq} - c_{ps} c_{sq}) \end{aligned} \quad (17)$$

이며, 따라서 안정성의 필요, 충분조건은 아래와 같다.

$$\mathbf{B} = B_{ijpq} \tilde{v}_i^* k_j \tilde{v}_p k_q > 0 \quad (18)$$

식 (18)에서 수학적 해석을 실수 공간으로 제한하여 정리하면

$$\mathbf{B} = B_{ijpq} \tilde{v}_i \tilde{v}_j k_p k_q > 0 \quad (19)$$

와 같이 쓰여진다. 식 (17)에 표현되는 텐서 B_{ijpq} 의 표현을 단순화하기 위하여, 식 (11)에서 유도된 벡터 $\tilde{\mathbf{v}}$ 와 \mathbf{k} 간의 직교성을 이용하여, 텐서 \mathbf{c} 와 부등식 (19)를 새로운 직교 좌표계 $\{\tilde{\mathbf{v}}/|\tilde{\mathbf{v}}|, \mathbf{k}/|\mathbf{k}|, \mathbf{n} = \tilde{\mathbf{v}} \times \mathbf{k}/|\tilde{\mathbf{v}} \times \mathbf{k}|\}$ 로 좌표 변환하여 표기하면 아래와 같다.

$$[\mathbf{c}] = \begin{bmatrix} c_{vv} & c_{vk} & c_{vn} \\ c_{vk} & c_{kk} & c_{kn} \\ c_{vn} & c_{kn} & c_{nn} \end{bmatrix} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{B}}{\tilde{v}^2 k^2} = & \varphi_1 c_{kk} + \varphi_2 (c_{kk} c_{nn} - c_{kn}^2) + 2\varphi_{11} c_{vk}^2 \\ & + 4\varphi_{12} c_{vk} (c_{nn} c_{vk} - c_{vn} c_{nk}) \\ & + 4\varphi_{22} (c_{nn} c_{vk} - c_{vn} c_{mk})^2 > 0 \end{aligned} \quad (21)$$

식 (20)과 (21)에서 중복 첨자는 summation을 의미하지 않으며, 각 첨자는 단순히 해당 좌표축 요소

를 나타낸다. 다음의 새로운 표기법으로 변환하면

$$\tilde{\varphi}_i = \frac{\partial U}{\partial \sqrt{I_i}}, \quad \tilde{\varphi}_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial \sqrt{I_i} \partial \sqrt{I_j}} \quad (22)$$

아래의 관계식을 얻는다.

$$\begin{aligned} \varphi_i = & \frac{1}{2\sqrt{I_i}} \tilde{\varphi}_i, \quad \varphi_{ij} = \frac{1}{4\sqrt{I_i I_j}} \tilde{\varphi}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{4I_i \sqrt{I_i}} \tilde{\varphi}_i \\ & \text{(no sum on } i \text{ and } j) \end{aligned} \quad (23)$$

그러면 식 (21)은 $\tilde{\varphi}_i$ 와 $\tilde{\varphi}_{ij}$ 의 정의에 따라

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{B}}{\tilde{v}^2 k^2} = & \frac{\tilde{\varphi}_1}{2I_1 \sqrt{I_1}} (c_{vv} c_{kk} - c_{vk}^2 + c_{kk}^2 + c_{kk} c_{nn}) \\ & + \frac{\tilde{\varphi}_2}{2I_2 \sqrt{I_2}} [(c_{vv}^1)^2 + (c_{vv}^1)(c_{kk}^1) - (c_{vk}^1)^2 + (c_{vv}^1)(c_{nn}^1)] \\ & + \frac{1}{2} \left[\tilde{\varphi}_{11} \left(\frac{c_{vk}}{\sqrt{I_1}} \right)^2 - 2\tilde{\varphi}_{12} \left(\frac{c_{vk}}{\sqrt{I_1}} \right) \left(\frac{c_{vk}^1}{\sqrt{I_2}} \right) + \varphi_{22} \left(\frac{c_{vk}^1}{\sqrt{I_2}} \right)^2 \right] > 0 \end{aligned} \quad (24)$$

로 요약된다. 위의 식으로부터 Renardy가 제시한 안정성의 충분조건(탄성 에너지 U 는 $\sqrt{I_1}$ 와 $\sqrt{I_2}$ 의 단조증가이며 convex 함수이어야 한다)은⁴ 명백하며, 여기에서 정의된 표기법으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tilde{\varphi}_1 > 0, \quad \tilde{\varphi}_2 > 0, \quad \text{and} \quad \tilde{\varphi}_{11} \tilde{\varphi}_{22} > (\tilde{\varphi}_{12})^2 \quad (\tilde{\varphi}_{11} > 0) \quad (25)$$

\mathbf{c} 또는 \mathbf{c}^{-1} 는 Finger 변형을 텐서의 특성으로부터 positive definite한 것이 명백하므로 다음의 부등식을 만족시킨다.

$$\begin{aligned} c_{vv} > 0, \quad c_{kk} > 0, \quad c_{nn} > 0, \quad c_{vv} c_{kk} - (c_{vk})^2 > 0, \\ c_{vv}^1 > 0, \quad c_{kk}^1 > 0, \quad c_{nn}^1 > 0, \quad (c_{vv}^1)(c_{kk}^1) - (c_{vk}^1)^2 > 0 \end{aligned} \quad (26)$$

따라서 식 (25)와 (26)은 식 (24)에 적용되어 $\mathbf{B} > 0$ 을 만족시키게 되며, 따라서 Renardy의 충분조건이 성립됨을 알 수 있다.

본 연구에서는 수학적으로 간단한 안정성의 필요조건을 유도하기 위하여 열역학 에너지에 대하여 일반적으로 가정할 수 있는 다음의 asymptotic 관계를 이용한다.

$$U \approx a(\sqrt{I_1})^\alpha (\sqrt{I_2})^\beta \text{ as } I_1 \rightarrow \infty$$

(따라서 $I_2 \rightarrow \infty, a > 0$) (27)

그러면 이 asymptotic 극한에서 potential의 미분 함수는

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1 &\approx a\alpha(\sqrt{I_1})^{\alpha-1}(\sqrt{I_2})^\beta, \quad \tilde{\varphi}_2 \approx a\beta(\sqrt{I_1})^\alpha(\sqrt{I_2})^{\beta-1} \\ \tilde{\varphi}_{11} &\approx a\alpha(\alpha-1)(\sqrt{I_1})^{\alpha-2}(\sqrt{I_2})^\beta \\ \tilde{\varphi}_{12} &\approx a\alpha\beta(\sqrt{I_1})^{\alpha-1}(\sqrt{I_2})^{\beta-1} \\ \tilde{\varphi}_{22} &\approx a\beta(\beta-1)(\sqrt{I_1})^\alpha(\sqrt{I_2})^{\beta-2} \end{aligned} \quad (28)$$

이 된다. 따라서 안정성 조건 $B > 0$, 식 (24)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} &\alpha(\sqrt{I_1})^{\alpha-4}(\sqrt{I_2})^\beta \left[c_{vv}c_{kk} - c_{vk}^2 + c_{kk}^2 + c_{kk}c_{nn} \right. \\ &+ (\alpha-1)c_{vk}^2 - \beta \left(\frac{\sqrt{I_1}}{\sqrt{I_2}} \right)^2 c_{vk}c_{vk}^1 \left. \right] \\ &+ \beta(\sqrt{I_1})^\alpha(\sqrt{I_2})^{\beta-4} \left[(c_{vv}^1)^2 + (c_{vv}^1)(c_{kk}^1) - (c_{vk}^1)^2 \right. \\ &+ (c_{vv}^1)(c_{nn}^1) + (\beta-1)(c_{vk}^1)^2 \\ &\left. - \alpha \left(\frac{\sqrt{I_1}}{\sqrt{I_2}} \right)^2 c_{vk}c_{vk}^1 \right] > 0 \end{aligned} \quad (29)$$

Hadamard형태의 안정성을 위한 가장 간단한 필요조건을 구하기 위하여 여기에서는 단순 전단유동만을 고려한다. 계단과 전단 변형률 (step shear strain) γ 가 주어질 때 Finger 텐서 \mathbf{c} 와 그 inverse \mathbf{c}^{-1} , 그리고 invariant는

$$\begin{aligned} [\mathbf{c}] &= \begin{bmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad [\mathbf{c}^{-1}] = \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1+\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \\ I_1 &= I_2 = \gamma^2 + 3 \equiv I \end{aligned} \quad (30)$$

의 형태를 갖는다. 안정성 조건 $B > 0$ 는 이 경우에 다음으로 간단해진다.

$$\begin{aligned} &\alpha(\sqrt{I})^{\alpha+\beta-4} [1+\gamma^2-\gamma^2+1+1+(\alpha-1)\gamma^2+\beta\gamma^2] \\ &+ \beta(\sqrt{I})^{\alpha+\beta-4} [1+1+\gamma^2-\gamma^2+1+(\beta-1)\gamma^2+\alpha\gamma^2] > 0 \end{aligned}$$

위의 식을 정리하면,

$$(\alpha+\beta)[3+(\alpha+\beta-1)\gamma^2] > 0 \quad (31)$$

이 되며, 여기에서 전단 변형률은 모든 실수 범위의 값을 가질 수 있으므로, 지금까지의 분석에서 구하여지는 필요조건은 $\alpha+\beta > 1$ 가 된다.

지금까지 수행된 분석은 계단과 전단변형 후 응력 완화 실험에서 빈번히 적용되는 damping 함수 $h(\gamma)$ 에도 똑같이 적용될 수 있다. Damping 함수의 정의에 따라 계단과 전단변형률 γ 가 가해진 후 응력 완화는 다음과 같다.

$$\tau_{12}(\gamma, t) = \gamma h(\gamma) G(t) \quad (32)$$

위의 식에서 $G(t)$ 는 식 (3)에서 정의된 완화 탄성물이다. 탄성한계 내에서, 즉 $t \rightarrow 0$ 일 때 전단응력 τ_{12} 는 전단변형률만의 함수로

$$\tau_{12}(\gamma) = \gamma h(\gamma) G(0) = \gamma h(\gamma) \sum_1 G_i \quad (33)$$

이 된다. 식 (33)에서 G_i 는 Maxwell multimode에서 i -번째 mode spring의 탄성률을 표시한다. Simhambhatla의⁵ 결과에 따라 τ_{12} 또는 $\gamma h(\gamma)$ 는 γ 에 대하여 단조증가 함수이어야 한다. 앞에서 이루어진 분석 방법과 마찬가지로 다음의 asymptotic 관계를 가정한다.

$$h(\gamma) \approx \kappa \gamma^\mu \text{ 또는 } \tau_{12} \approx \kappa \gamma^{\mu+1} \text{ as } \gamma \rightarrow \infty$$

따라서 안정성 조건은

$$\frac{d\tau_{12}}{d\gamma} \approx (\mu+1)\tau\gamma^\mu > 0 \quad (34)$$

로 요약된다. 식 (34)의 형태에 의하여 안정성의 필요조건은 $\mu > -1$ 을 의미한다. K-BKZ 구성방정식의 경우 (또는 hyper-viscoelasticity의 경우), damping 함수와 열역학 potential간의 관계는

$$\varphi_1 + \varphi_2 = h(\gamma) \quad (35)$$

으로 표시되어진다. 식 (23)과 (28)을 적용하면

$$\frac{1}{2\sqrt{I_1}}\tilde{\varphi}_1 + \frac{1}{2I_2}\tilde{\varphi}_2 = h(\gamma) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{a(\alpha+\beta)}{2\sqrt{\gamma^2+3}} \left(\sqrt{\gamma^2+3}\right)^{\alpha+\beta-1} \approx \kappa\gamma^\mu \quad (36)$$

의 관계식을 얻을 수 있고, 적용되는 asymptotic 극한에서 아래 관계식이 성립한다.

$$\frac{a(\alpha+\beta)}{2}\gamma^{\alpha+\beta-2} \approx \kappa\gamma^\mu \Rightarrow \mu = \alpha + \beta - 2 \quad (37)$$

따라서 구하여진 안정성의 필요조건 $\mu > -1$ 은 앞에서 구하여진 조건 $\alpha + \beta > 1$ 와 정확히 일치한다.

소산 안정성 조건 I (적분형 방정식). Hyper-viscoelastic 적분형 구성방정식에서 functional로 표시되는 자유 에너지 (free energy) F , 응력 τ , 그리고 소산항 (dissipation) D 는 아래의 식으로 기술된다.⁶

$$f = \int_{-\infty}^t m(t-t') \cdot U(I_1, I_2; t, t') dt'$$

$$\tau = \int_{-\infty}^t m(t-t') \mathbf{c} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{c}}(I_1, I_2; t, t') dt'$$

$$D = \text{tr}(\tau \cdot \mathbf{e}) - \frac{dF}{dt}$$

$$= \int_{-\infty}^t \frac{dm(t-t')}{dt'} U(I_1, I_2; t, t') dt' \quad (38)$$

$\mathbf{e} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)$ 는 변형률 속도 텐서이다. 위의 논문에서⁶ 또 다른 안정성 조건인 소산 안정성 조건 I (dissipative stability criterion I)이 유도되었으며, 그 내용은 다음과 같다.

소산 안정성 조건 I (1차 적분형 time-strain separable 모델). Hencky 변형률의 고유치 (principal value) H_k 로 표시되는 Hadamard 안정한 열역학 potential 함수 $\hat{U}(H_1, H_2, H_3)$ 가 지수함수보다 느리게 증가하는 (increasing more slowly than exponentially) 함수라면, 어떤 정규 유동 (regular flow)에서도 식 (38)의 자유에너지와 소산항은 한정된 범위의 거동 (bounded functional)을 하며, 그 역도 성립한다.

위의 정리에서 Hencky 변형률 텐서의 고유치 H_i 와 Finger 변형률의 고유치 c_i 의 관계는 다음으로 표현된다.

$$H_i = \frac{1}{2} \ln c_i \quad (39)$$

위의 안정성 조건은 점탄성 구성방정식이 어떠한 유동형태에서도 정상상태의 해 (steady state solution)를 갖도록 규정한다. 다시 말하면, 방정식이 시간이 흐름에 따라 무한대로 발산하는 것을 방지하는 안정성 조건이라 할 수 있으며, 이 조건을 위배하는 대표적인 예는 upper convected Maxwell 모델 또는 Lodge 모델을 들 수 있다. 이 모델식은 신장유동에서 신장 변형률 속도 값이 완화시간 역수의 반이 넘을 때 정상상태에 도달하지 않고 응력은 시간이 흐름에 따라 무한대로 발산하며, 따라서 위의 조건을 위배하는 한 예가 된다. 앞 절에서 구해진 결과에 따라 Hadamard 안정성의 필요조건을 만족시키는 구성방정식의 탄성에너지는 asymptotic 극한에서

$$U \approx a(\sqrt{I_1})^\alpha (\sqrt{I_2})^\beta \text{ as } I_1 \rightarrow \infty \text{ or } I_2 \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow \hat{U} \approx a \left(\sqrt{e^{2H_1} + e^{2H_2} + e^{2H_3}} \right)^\alpha$$

$$\times \left(\sqrt{e^{2H_1} + e^{2H_2} + e^{2H_3}} \right)^\beta, \alpha + \beta > 1 \quad (40)$$

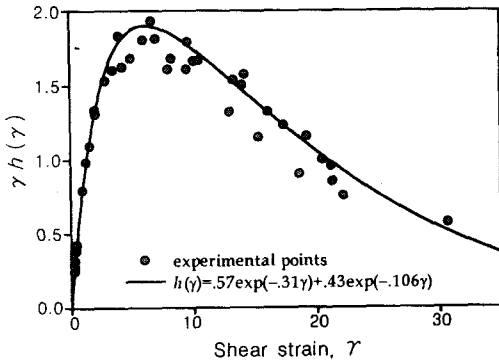


Figure 1. Behavior of the damping function for the Wagner model in stress relaxation following step shear.⁸

의 관계가 된다. 위의 식에서 비압축성 유동의 조건은 $H_1 + H_2 + H_3 = 0$ 로 기술된다. 식 (40)으로부터 탄성 potential \hat{U} 는 H_1 에 대하여 지수 함수적으로 또는 그보다 빠른 속도로 증가하는 것이 명백하다. 따라서 다음의 결론을 내릴 수 있다.

Hadamard 안정하며 time-strain separable한 1차 적분형 점탄성 구성방정식은 언제나 소산 불안정(dissipative unstable)하다. 바꾸어 말하면 time-strain separable한 1차 적분형 구성방정식은 Hadamard 또는 소산 불안정하다.

Time-strain separability 가설에 의하여 발생하는 불안정성의 한 예가 Figure 1에 나타나 있다. 이 그림은 Laun⁷ 구한 실험 데이터를 묘사하기 위하여 Wagner와 Meissner⁸ damping 함수를 가해진 전단 변형률의 그래프로 표시한 것이다. 그림에서 $\gamma h(\gamma)$ 는 식 (32)에서 보여진 바와 같이 탄성 전단응력에 직접 비례하는 양이므로, 최대치에 도달한 후 보여지는 감소 거동은 Hadamard 또는 열역학적 불안정 거동에 해당되며, 실제로는 존재할 수 없는 현상이다(증명은 Simhambhatla).⁵ 이러한 감소부분은 Figure 2에 도시한 van der Waals기체의 등온곡선에서 FED 곡선부분에 해당되고, 등온 압축상수(isothermal compressibility) κ_T 가 음수인 부분과 동등한 의미를 갖는다. 즉 만약 탄성률 G 를 열역학에서와 마찬가지로 $dr_{12}/d\gamma$ 로 정의한다면, Figure 1의 감소부분은 음의 탄성률 값을 나타내게 된다.

하지만 Figure 1의 실험 데이터가 감소거동을 보

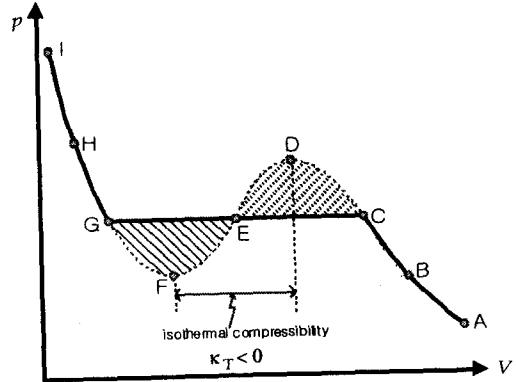


Figure 2. The physical isotherm of the van der Waals gas. The underlying isotherm is IGFECDCA, but the equal area rule converts to the isotherm IGCECA.

이는 것으로 그려져 있으므로, 물질 자체가 이와 같은 불안정한 거동을 직접 나타내는 것으로 추정할 수 있다. 하지만 이는 time-strain separability 가설이 성립한다는 가정 하에, 얻어진 응력완화 곡선을 외삽하여 구한 값이므로 인위적으로 도입된 결과치가 된다. 따라서 그림에서 보여진 감소부분의 값들은 실제 현상과는 하등 연관성이 없다고 할 수 있다. 한 예로 Einaga 등이¹ 실험적으로 구한 응력완화 실험 결과를 Figure 3에 나타내었다. Time-strain separability 가설의 검증을 위하여 다른 전단변형률에 따라 각각 구하여진 그래프는 수직 이동되어 겹쳐 그려졌으며, 긴 시간영역($t > 10$)에서는 그 가설에 잘 부합되나, 짧은 시간영역($t < 10$)에서 time-strain separability 가설에서 실험결과가 벗어나는 것은 명백하다. 짧은 시간영역에서 벗어나는 곡선들은 결국 시간 0으로 외삽되는 응력값이 Figure 1의 값보다 커짐을 의미하며, 따라서 곡선의 감소부분에 해당되는 데이터는 가상의 값을 의미한다. 이에 따라 결국 damping 함수는 실제 현상과는 무관한 값을 제공하게 되며, 결론적으로 damping 함수의 적용은 그 의미를 잃게 된다. 물론 damping 함수를 모든 시간영역에서는 적용 불가능하지만 긴 시간영역의 time-strain separability를 묘사하기 위한 일종의 curve fitting 함수로 의미를 부여할 수 있을 것이나, 일반 3차원 구성방정식(짧은 시간과 긴 시간영역 모두에 적용되는)의 함수로 사용하는 것은 수학적으로

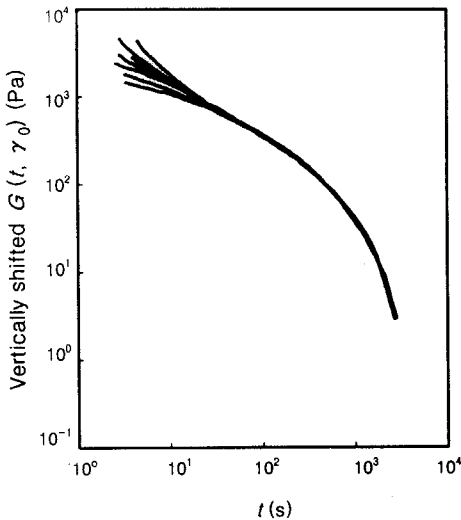


Figure 3. Example illustrating violation of time-strain separability for 20% PS in Aroclor. Data from Einaga *et al.*¹

나 물리적으로 모순점을 야기하게 된다.

사실상 time-strain separability 가설을 따르며 이와 같은 짧은 시간영역을 제외한 구간에서 응력완화 거동을 적절히 묘사할 수 있는 모든 구성방정식은 Hadamard 안정성 조건을 위배하게 된다. 비록 1차 적분형으로 표현되지 않으므로 본 연구결과의 직접적 응용은 어려우나, independent alignment 근사법을 따르는 Doi-Edwards 모델도⁹ time-strain separability를 만족시킨다. 최근 논문에서³ 밝혀진 Doi-Edwards 모델의 Hadamard 불안정성의 원인도 이와 같은 separability 가설에 있다고 하겠다.

지금까지의 결과에 따라 안정성 문제와 열역학과의 관련은 명백하며, 사실상 Hadamard 안정성 조건 (식 (19))과 다음의 열역학 안정성 조건의 유사성으로 그 연관성을 짐작할 수 있다.

$$B = B_{ijpq} \beta_{ij} \beta_{pq} > 0 \quad (41)$$

위의 열역학적 안정성 조건은 열역학 자유에너지의 convexity 조건으로부터 유도되어지며, 여기에서 β_{ij} 는 변형을 텐서의 외란에 해당되는 양으로 비압축성 유동에서 임의의 traceless ($\beta_{ii} = 0$) 텐서이다.

결론

고분자 유체의 점탄성 구성방정식에 주로 사용되어 온 time-strain separability 가설의 수학적, 열역학적 타당성을 분석하였다. 위의 가설은 실험적 사실에 (근사적으로) 근거하여 적용되는 단순화 방법으로, 간단한 실험을 통하여 구성방정식의 함수항을 결정할 수 있다는 장점 때문에 빈번히 적용되어 왔다. Asymptotic 분석을 이용한 결과, separability 가설을 따르는 구성방정식의 경우 Hadamard 또는 소산 불안정성이 필연적으로 발생함을 증명하였다. 또한 응력완화 거동을 적절히 기술하며 separability를 만족시키는 구성방정식은 언제나 Hadamard 그리고 열역학적으로 불안정하며, 발생하는 불안정 영역은 응력의 변형을 미분으로 표시되는 열역학적 탄성률이 음수가 되는 영역에 해당된다. 따라서 time-strain separability의 가설의 위배는 실험의 짧은 시간영역에서 이미 관찰된 바 있으며, 이는 본 안정성 분석결과와 정확히 일치한다. Separability의 가설을 구성방정식에 적용하는 것은 이론적 모순점을 야기하므로, time-strain separable한 구성방정식의 일반적인 유연화 적용과 점탄성 유동해석에서의 사용은 불가능하다. 더욱이 damping 함수 역시 실제와는 무관한 가상적 값 (외삽에 의하여 얻어지는, 실제와 명백히 벗어난 가상의 값)을 제공하므로 damping 함수의 의미도 긴 시간영역에서 응력변화를 예측하기 위한 curve fitting의 수단으로 밖에 볼 수 없다.

감사의 글: 이 연구는 고려대학교 내 우수연구센터, 유변공정연구센터 (Applied Rheology Center, ARC)를 통한 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. Einaga, M. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, and M. Tamura, *Polym. J.*, **2**, 550 (1971).
2. Y. Kwon and A. I. Leonov, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **58**, 25 (1995).
3. Y. Kwon, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **88**, 89 (1999).
4. M. Renardy, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **88**, 83 (1985).

권영돈

5. M. Simhambhatla, "The Rheological Modeling of Simple Flows of Unfilled and Filled Polymers", Ph.D. thesis, Dept. of Polymer Engineering, University of Akron, 1994.
6. Y. Kwon and A. I. Leonov, *Rheol. Acta*, **33**, 398 (1994).
7. H. M. Laun, *Rheol. Acta*, **17**, 1 (1978).
8. M. H. Wagner and J. Meissner, *Makromol. Chem.*, **181**, 1533 (1980).
9. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, New York, 1986.