고분자 점탄성에서 Time-Strain Non-Separability

권영돈
성균관대학교 섬유공학과

Time-Strain Non-Separability in Polymer Viscoelasticity

Youngdon Kwon
Sungkyunkwan University, Dept. Textile Eng.

서론

고분자 유체의 점탄성을 기술할 때 실험 자료에 근거하여 보통 time-strain separability를 가정한다. 이는 주로 적분형 구성방정식에 적용되어, 그 방정식의 여러 함수형을 단순화시킨다. 이 가정은 계단파 변형(step strain)을 부여한 후 측정되는 응력완화 거동이 서로 다르게 적용되는 변형 값에도 불구하고 시간에 따라 평행한 응답을 나타내며, 따라서 한 개의 master curve로 합쳐질 수 있다는 사실에 그 근거를 둔다. 본 연구에서는 수학적 안정성 분석을 통하여 이와 같은 가정은 수학적 모순점을 야기하게 됨을 증명하고, 특히 응력완화 거동에서도 이러한 separability는 짧은 시간영역에서는 성립하지 않음을 보인다.

이론

점탄성 유체의 적분형 구성방정식에서 time-strain separability를 가정한 Rivlin-Sawyers 식은 다음과 같이 표현된다:

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}} = -p\underline{\underline{\delta}} + 2\rho\int_{-\infty}^{t} m(t-t_1)\left[\varphi_1(t-t_1, I_1, I_2)\,\underline{\underline{C}} - \varphi_2(t-t_1, I_1, I_2)\,\underline{\underline{C}}^{-1}\right]dt_1$$

$$\varphi_1 = \frac{\partial F}{\partial I_1}, \quad \varphi_2 = \frac{\partial F}{\partial I_2}, \quad \text{hence} \quad \varphi_{ij} = \varphi_{ji}$$

$$\varphi_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial I_j \partial I_i}, \quad F : \text{elastic potential}, \quad \underline{\underline{C}} : \text{Finger tensor}$$

$$I_1 = \mathrm{tr}\,\underline{\underline{C}}, \quad I_2 = \mathrm{tr}\,\underline{\underline{C}}^{-1}, \quad I_3 = \det\,\underline{\underline{C}} = 1$$

위의 구성방정식에 다음의 운동방정식과 연속방정식이 부가되어 점탄성 유동 시스템의 closed set을 이룬다:

$$\text{equation of motion} : \rho\frac{d\underline{v}}{dt} = \underline{\nabla}\cdot\underline{\underline{\sigma}}$$

$$\text{continuity equation} : \underline{\nabla}\cdot\underline{v} = 0 \quad \text{(incompressibility)}$$

① **Hadamard stability:** 임의의 유동 상태에서 그 해를 가정한 후 다음의 미소 진폭을 갖는 외란(disturbance)을 가한다:

$$\left\{\delta\underline{\underline{C}}, \delta\underline{v}, \delta p', \delta\rho\right\} = \varepsilon\left\{\bar{\underline{\underline{C}}}, \bar{\underline{v}}, \bar{p}, \bar{\rho}\right\}\cdot\exp\left[i\left(\underline{k}\cdot\underline{x} - \omega t\right)/\varepsilon^2\right] \qquad \left(|\varepsilon| \ll 1\right)$$

미소값을 갖는 ε의 성질 때문에 가해지는 외란은 파장이 짧고 진동수가 높은 sinusoidal wave가 된다. 선형 분석을 행하여 정리하면 그 안정성 조건은 다음의 biquadratic형이 되며

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2}\Omega^2 \bar{v}^2 = B_{ijmn}\bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n > 0$$

여기에서 $\Omega = \omega - \underline{k}\cdot\underline{v}$는 Doppler shift가 고려된 진동수를 의미한다. 분석의 편의를 위하여 다음의 좌표계로 변환하면

$$\{x_1, x_2, x_3\} \Rightarrow \left\{\frac{\underline{v}}{|\underline{v}|}, \frac{\underline{k}}{|\underline{k}|}, \underline{n} = \frac{\underline{v}\times\underline{k}}{|\underline{v}\times\underline{k}|}\right\}$$

biquadratic form **B**는 다음의 형태로 단순화된다:

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

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

여기에서 다음의 asysmptotic analysis를 행한다:

$$F \approx A\left(\sqrt{I_1}\right)^{\alpha}\left(\sqrt{I_2}\right)^{\beta} \qquad \text{as} \qquad I_1 \to \infty$$

즉 우리는 위의 식에서 $I_1 \to \infty$ (따라서 $I_2 \to \infty$)일 때 elastic potential F가 위의 asysmptotic 형이 성립함을 가정하였다. 그러면 단순전단유동에서 안정성 조건은

$$\mathbf{B} > 0 \;\Rightarrow\; \alpha\left(\sqrt{I_1}\right)^{\alpha-4}\left(\sqrt{I_2}\right)^{\beta}\left\{c_{vv}c_{kk} - c_{vk}^{\ 2} + c_{kk}^{\ 2} + c_{kk}c_{nn} + (\alpha-1)c_{vk}^{\ 2} - \beta\left(\frac{\sqrt{I_1}}{\sqrt{I_2}}\right)^2 c_{vk}c_{vk}^{-1}\right\}$$
$$+ \beta\left(\sqrt{I_1}\right)^{\alpha}\left(\sqrt{I_2}\right)^{\beta-4}\left\{c_{vv}^{-1}c_{kk}^{-1} - \left(c_{vk}^{-1}\right)^2 + \left(c_{vv}^{-1}\right)^2 + c_{vv}^{-1}c_{nn}^{-1} + (\beta-1)\left(c_{vk}^{-1}\right)^2 - \alpha\left(\frac{\sqrt{I_2}}{\sqrt{I_1}}\right)^2 c_{vk}c_{vk}^{-1}\right\} > 0$$
$$\Rightarrow \quad (\alpha+\beta)\left\{(\alpha+\beta-1)\gamma^2 + 3\right\} > 0$$

이 되며, 여기에서 γ는 elastic shear strain이다. 따라서 안정성의 필요조건은

$$\therefore \alpha + \beta > 1$$

이 된다.

② **dissipative stability:** 이전에 증명되었던 dissipative stability의 조건 중 하나는 다음과 같이 표현된다:

If the potential function is increasing more slowly than exponentially in terms of Hencky strain measure, in any regular flow the free energy and stress functional are bounded.

여기에서 Hencky strain은 그 principal axis에서 다음과 같다:

$$H_i = \frac{1}{2}\ln C_i \qquad (C_i : \text{eigenvalue of Finger strain})$$

앞에서와 마찬가지로 asymptotic 분석을 행하면

$$
\begin{aligned}
F &\approx A\left(\sqrt{I_1}\right)^{\alpha}\left(\sqrt{I_2}\right)^{\beta} \qquad\qquad \text{as} \qquad I_1 \to \infty \\
\equiv \hat{F} &\approx A\left(\sqrt{e^{2H_1}+e^{2H_2}+e^{2H_3}}\right)^{\alpha}\left(\sqrt{e^{-2H_1}+e^{-2H_2}+e^{-2H_3}}\right)^{\beta} \\
& \qquad H_1 \to \infty \quad \text{as} \quad I_1 \to \infty
\end{aligned}
$$

이 되고 (여기에서 우리는 $I_1 \to \infty$일 때 일반성의 손실 없이 $H_1 \to \infty$를 가정한다), 이는 다시 다음으로 단순화된다:

$$
\begin{aligned}
\hat{F} \approx Ae^{\alpha H_1}\left(\sqrt{e^{2(H_1+H_3)}+e^{2(H_1+H_2)}}\right)^{\beta} &= Ae^{(\alpha+\beta)H_1}\left(\sqrt{e^{2H_2}+e^{2H_3}}\right)^{\beta} \\
\geq\ 2^{\frac{\beta}{2}}Ae^{(\alpha+\beta)H_1}e^{-\frac{\beta}{2}H_1} &= 2^{\frac{\beta}{2}}Ae^{\frac{\alpha}{2}H_1}e^{\frac{(\alpha+\beta)}{2}H_1}
\end{aligned}
$$

①에서의 조건 $\alpha+\beta>1$ 때문에 Hadamard 안정한 구성방정식은 지금의 dissipative 안정성 조건을 만족시킬 수 없음을 알 수 있다.

결과

time-strain separability를 갖는 구성방정식은 그 구체적 구조에 관계없이 불안정함이 증명되었다. 즉 separable한 방정식은 Hadamard 안정성과 dissipative 안정성 조건을 동시에 만족시키는 것은 불가능하다. 이 전에 발표된 Lodge, Wagner, Luo-Tanner, K-BKZ 모델식들의 불안정성은 모두 이와 같은 time-strain separability에 기인한다. 또한 Doi-Edwards 모델의 경우, 그 configuration tensor가 Finger tensor와 적어도 implicit한 관계를 갖고 있으므로 그 불안정성 역시 본 결과에 따라 separability에 있다고 할 수 있다.