

엉켜 있는 선형 고분자계에 대한 유변학적 거동과 분자이론

김광만 · 정인재*

한국과학기술원 화학공학과
(1992년 4월 11일 접수)

Rheological Behaviors and Molecular Theories of Linear Entangled Polymer Systems

Kwang Man Kim and In Jae Chung*

Department of Chemical Engineering Korea Advanced Institute of Science and
Technology 373-1, Kusung, Yusung, Taejon 305-701, Korea
(Received April 11, 1992)

1. 서 론

일반적으로 고분자 물질의 유변학적 거동에 있어서 외적 변형에 대한 응답은 점탄성적(viscoelastic response)으로 나타난다. 이 응답에는 시간독립형 성질인 점성과 시간의존형 성질인 탄성이 복합되어 있으므로 일괄적으로 이에 대한 해석을 시도하기란 쉬운 일이 아니다. 고분자 농축용액이나 용융체와 같은 고분자 농축계에 있어서 이러한 점탄성은 고분자 사슬의 엉킴(entanglement) 현상에 의해 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1-8]. 사슬의 엉킴은 고분자 용액의 농도가 증가함에 따라서 각각의 사슬이 물리적으로 서로의 운동공간을 공유하게 되어 상호 불교차성(mutual uncrossability)을 나타내는 현상이다. 이로 인해 나타나는 물성적 특징 중에는 고분자 점도가 분자량의 3.4승에 비례하거나 완화시간에 따른 응력이 평탄영역(plateau region)을 나타내는 성질 등이 있다. 이러한 엉킴 현상에 대한 고찰은 1930년대초부터 이루어지기 시작하여 그 이론적 해석이 연속체 역학(continuum mechanics)이나 기체운동론(kinetic theory)에 기반을 두

고 전개되었으며[9-14] 1978년 Doi와 Edwards (DE)에 의해 관형모델이론(tube model theory) [15-18]이 제시된 이후로 이에 대한 연구가 더욱 가속되었다.

관형모델이론은, 고분자 사슬을 이루는 요소를 Rouse이론[19]에서와 같이 bead와 spring으로 구성된 자유연결형 사슬(freely-jointed chain)로 가정하고, 고분자 사슬의 주변 요소 즉 사슬의 엉킴은 Edwards의 이론[20-22]에 의한 위상학적 제약 조건(topological constraints)의 형태인 관형모델로 설정하고 관 내부에서의 사슬운동은 de Gennes[23, 24]의 사동(蛇動; reptation) 개념을 일시적인 망상(temporary or transient network)에 대한 고무탄성론에 도입하여 선형 유연성 고분자 농축계에 대한 유변학적 상태방정식(rheological equation of state) 또는 constitutive equation을 유도한 것이다. 즉 엉켜 있는 고분자 사슬이 변형을 받았을 때 다시 평형상태로 복귀하기 위해 일어나는 운동 중의 지배적인 방식이 바로 사동으로 나타나는데, 이는 장시간영역에서 그 사슬의 윤곽선을 따라 사슬 자체가 1차원적으로 확산하는 것이다. 이러한 관형모델이론은, 약간의 상이점은 있으나 지금까지 제시된 어느

*To whom all correspondence should be addressed

이론보다 고분자 농축계의 유변학적 거동을 잘 묘사하는 것으로 인정되고 있으며 1980년대에 들어서 이에 대한 부수적 보정 이론들이 많이 제시되었다. 또한 사동과 관형모델이론을 다양한 형태의 고분자 체계에 적용하는 연구도 활발히 이루어지고 있다. 이상의 이론적 연구 및 실험적 증명을 다루고 있는 여러 권의 참고서적[24-29]과 총설 논문[5, 7, 30-37]을 통해서 이러한 개념들과 실제적인 고분자 농축계의 물성과의 연관성을 이해할 수 있다.

본 총설에서는 위에서 소개한 관형모델이론을 중심으로, 고분자 농축계의 엉킴현상을 해석하는 여러 가지 개념에 대하여 주로 설명한다. 동시에 물리적인 개념으로부터 실제 고분자 물성을 나타내는 수식화 과정에 대한 고려도 함께 알아본다. 이어서 관형모델이론에 부가적으로 제시된 개념, 즉 제약완화(constraint release), 사슬운곽선 요동(contour length fluctuation), 변형 초기의 응력완화(short-time relaxation) 등의 개념과 이에 따른 물리적 성질의 검증에 대하여 고찰하고, 관형모델이론에 이어 제시된 이론 중에서 특히 주목할만한 Curtiss-Bird (CB) 모델[38-46]과의 비교 및 관형모델이론을 기초로 하여 고분자 농축계의 유변학적 거동을 잘 묘사하는 여러 모델도 함께 소개한다. 또한 관형모델이론의 부분적 확장 또는 일반화 과정으로 고려할 수 있는 방편의 하나로, 위에서 다루는 단분자 고분자 농축계에 대한 이론을 기초로 하여 다분산 고분자 농축계에 대한 이론 및 실험적 결과와의 비교에 관해서도 이미 출판되어 있는 많은 자료를 통하여 조사, 정리한다.

2. 사동 및 관형모델이론과 부가적인 개념

2.1. 엉킴 효과(Entanglement effects)

단분산성(monodisperse) 또는 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 단일종 유연성 고분자 용액은 농도 또는 분자량이 증가함에 따라 유변학적 성질이 확연히 변하는데 이는 고분자 사슬간의 엉킴으로 인해 사슬 각기의 운동이 제약을 받기 때문에 나타나는 것이다. 이러한 성질 중에서 현상학적으로 저분자량 영역과 고분자량 영역에서 뚜렷한 차이를 나타내는 것으로 고분자 용액의 zero-shear rate viscosity η_0 를 들 수 있다. Fig. 1(a)에 도시한 바와 같이 zero-shear rate

유변학, 제 4 권 제 1 호, 1992

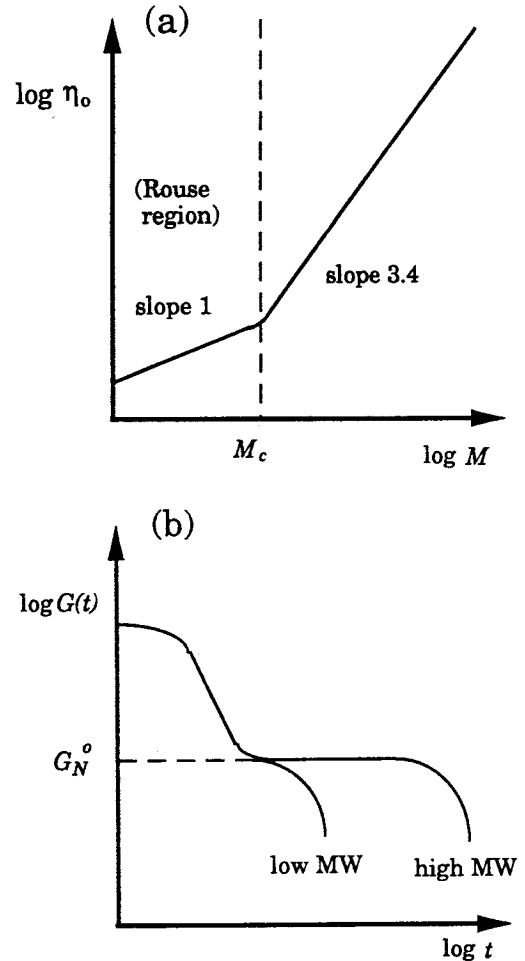


Fig. 1. Zero-shear viscosity (a) and relaxation modulus (b) plotted as functions of molecular weight for nearly monodisperse linear flexible polymers.

viscosity는 분자량 M 에 대하여 임계분자량 M_c 이하에서는 $\eta_0 \propto M$, 그 이상에서는 $\eta_0 \propto M^{3.4}$ 의 성질을 나타낸다[47]. 즉 저분자량 영역에서는 회박용액에 대한 Rouse 이론[19]의 결과와 동일하게 나타나며 고분자량 영역(농축용액 또는 용융체)에서는 소위 3.4승 법칙을 따르게 된다. Zero-shear rate viscosity 외에 정상상태 compliance J_e^0 도 또다른 임계분자량 M_c 을 중심으로 저분자량 영역에서는 Rouse 거동($J_e^0 \propto M$), 고분자량 영역에서는 엉킴 효과($J_e^0 \propto M^0$)를 나타낸다.

또한 분자량의 증가에 따라 시간에 대한 완화율

(relaxation modulus) 곡선상에서 평탄용액의 존재 시간이 늘어나는 현상(Fig. 1(b))도 사슬의 엉킴에 의한 것이라 할 수 있다. 평탄영역에 해당하는 완화율은 평탄율(plateau modulus)이라 하여 응력완화 과정에서의 완화를 전이를 특징짓는 값이 된다. 이상과 같이 저분자량 영역과 고분자량 영역을 구별하는 특성치, 즉 임계분자량 M_c , M_c' , 평탄율 G_N^0 등은 고분자 물질에 따라 고유한 값을 가진다. 특히 이러한 값들간의 연관성으로부터 유도될 수 있는 한 가지 일반적인 성질, 즉 $J_e G_N^0 = \text{constant}$ 라는 관계는 주목할 만 하다.

이러한 엉킴 효과에 대한 해석은 1930년대 초부터 화학적 가교결합을 가지는 망상의 고무 탄성체에 대한 이론으로부터 시작되어 사슬이 엮여 있는 상황을 일시적으로 존재하는 망상구조에 대한 위상학적 제약조건으로 가정하는 방식의 이론적 전개[48-51]가 지배적이었다. 망상구조를 이용하여 사슬의 엉킴 현상을 해석하는 연구를 통해서, 엉킴상태의 고분자 운동은 희박용액에 적용되는 Rouse 거동과는 별개로 다루어져야 하며 엉킴에 따른 위상학적 제약조건은 분자 운동시에 사슬의 입체적 배열이 재형성(configurational rearrangement)되는 기구 또는 이에 상응하는 분자론적 모델을 필요로 하게 되었다. 따라서 고분자 용액 중의 엉킴 분자에 대한 마찰계수를 고려하여 모델들이 개발되었는데, 예를 들면 Graessley[52]의 선형 점탄성모델, Shen 그룹의 탄성적 엉킴[53] 또는 사슬을 구성하는 분자간의 엉킴에 대한 모델[54] 등이 제시되었으나 전반적인 고분자 농축계의 물성을 나타내는데는 문제점이 상당히 남아 있었다.

2.2. 사동(Reptation)

고분자 사슬이 엮여 있는 체계에서의 사슬운동을 설명하는 모델 중 관형모델이론의 근거가 되는 모델로서 1991년 노벨 물리학상 수상자인 de Gennes [23]의 사동(또는 worm-like) 모델이 있다. 여기에서는 관심을 두고 있는 하나의 고분자 사슬(모델 사슬; model chain)이 다른 사슬들과 엮여 있는 부분을 사슬이 통과할 수 없는 고정된 장애물(fixed obstacle)로 나타내었다. 사슬의 운동은 사슬의 한 부분에서 발생한 결함(defect)이 사슬 자체의 운곽선을 따라 1차원적으로 확산하는 방식을 택하였다.

결론적으로 이 사동모델로서는 결함 부분이 완전히 평형을 이루는 완화시간은 분자량의 2승, 사슬 배열이 완전히 재형성하는데 소요되는 시간은 분자량의 3승에 비례하였다. 고분자 농축계의 엉킴 현상을 이러한 방식으로 설명하는 것이 매우 타당성 있음이 전산모사[55, 56]에 의해서도 밝혀진 바 있다.

관형모델이론의 기본적인 가정[15, 16]은, 실제 고분자 사슬의 운동이 관형 영역 이내로 한정되며 (이 때 관 중심선을 primitive chain이라 한다) primitive chain은 사슬 운곽선을 따라서 Brown 운동을 한다는 것이다. 사슬의 운동을 한정하는 관은 엮여 있는 주변 사슬들의 집합체라는 개념이며 그 관직경은 모델 사슬 내에서 엮여 있는 부분간의 평균거리 a 로 정의하였는데 이 거리 a 는 고분자 자체의 분자량 M 에는 관련이 없으나 엮여 있는 부분간의 분자량, 즉 엉킴 분자량(entanglement molecular weight) M_c 에는 크게 의존한다. 또한 사슬의 사동에 대해서는 사슬 양 끝만이 임의의 운동 방향을 선택할 기회를 가지며 그 외의 모든 입자들은 선행 입자들의 운곽선만을 따른다는 가정을 하였다. 따라서 임의의 변형에 대하여 primitive chain상의 모든 국부적 점이 기억을 상실하여 다른 임의의 형태로 바뀌는 Rouse 사슬과는 달리 DE이론의 primitive chain은 초기에 사슬의 양 끝점만이 기억을 상실하고(Ref. 16의 Fig. 6참조) 완전히 원래의 사슬 배열에서 벗어나 완전히 형태를 바꾸려면 일정한 완화시간이 경과하여야 한다.

관형모델이론에서는 관직경 a 인 관내로 한정된 사슬의 운동이 사슬 양끝에 의해 이루어지면서 원래의 사슬 배열형태가 완전히 사라질 때, 즉 모델 사슬이 초기의 관을 완전히 빠져 나갈 때까지의 시간을 disengagement time τ_c 로 정의하고 임의의 시간 t 에서 초기의 관이 존재할 확률(식 (4))을 계산하였다. 초기의 관내를 빠져나가는 기구는 Fig. 2 (Graessley[32])에서 보는 바와 같다.

사슬의 엉킴에 의한 운동 영역의 제한을 관형으로 고려하여 유변학적 물성을 설명하는 작업은 그 수식화 과정이 매우 복잡하여 DE이론에서는 편의상 고무탄성론으로부터 도입 가능한 slip-link(network) 모델을 이용하였다(Fig. 3참조). 단, 관형모델과 일치시키기 위해서 관형을 유지하기 위한 위상학적 potential 대신 slip-link 모델에서는 Maxwell de-

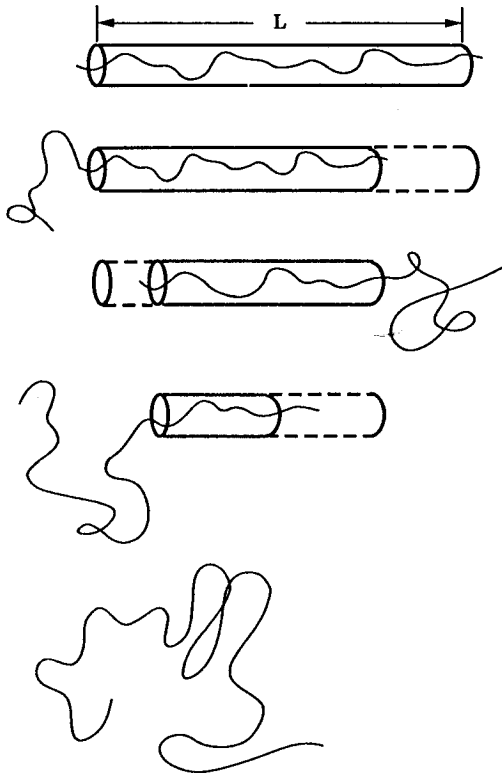


Fig. 2. Reptative diffusion of a polymer molecule out of its tube. For simplicity of visualization, the tube is straightened out (from Graessley [32]).

mon이 사슬 양끝에 가상적인 평형 인장력을 작용시키고 있다는 가정[16]이 추가되었다. Slip-link 모델을 적용하면 관형모델에서의 중요 변수인 a 는 slip-link간의 거리로 간주될 수 있다. 모델사슬 만들 고려하는 slip-link 모델에서 slip-link는 엉킴과 동일한 역할을 하므로 사슬운동의 제약조건으로 작용하나 사슬이 자유롭게 통과할 수는 있다. 모델사슬은 기본적으로 bead와 spring으로 구성된 자유연결형 사슬이므로 우선 이에 대한 특징적인 변수를 설정한다. 즉 모델사슬은 bead간의 평균자승 결합거리 (mean square separation) b^2 , 용액 내에서 bead 하나가 갖는 마찰계수 ζ , 사슬 전체의 bead수 N_0 , 엉켜 있는 부분의 수(slip-link의 갯수) N , 엉킴 사이의 bead수 N_e , 그리고 사슬 유효길이의 L 등의 변수를 갖는다고 가정하였다[15-18, 57].

DE의 관형모델이론에서 제시한 constitutive equa-

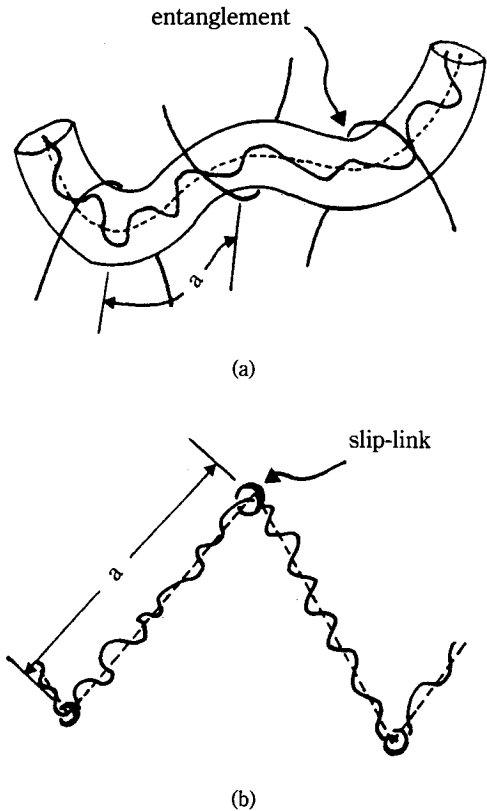


Fig. 3. Two equivalent models: (a) the tube model and (b) slip-link model.

tion을 step-shear deformation에 대한 응력완화(stress relaxation) 함수형으로 나타내면 아래의 식 (1)과 같다[16, 57]. 단 여기에서는 고분자 사슬이 변형을 받았을 때 primitive chain의 수직요동(transverse fluctuation)이 관의 형태를 변화시키지 않는다는, 즉 독립배열 근사법(independent alignment approximation ; IAA)을 적용한 결과이다.

$$\sigma(t) = G_0 Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_c(t) \quad (1)$$

여기에서

$$G_0 = 3c \left(\frac{N_0}{N_e} \right) k_B T = 3c N k_B T \quad (2)$$

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) = \left\langle \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\alpha (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\beta}{|\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}|^2} \right\rangle. \quad (3)$$

$$\mu_c(t) = \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_c}\right) \quad (4)$$

$$\tau_c = \frac{\zeta b^2}{\pi^2 N_e k_B T} N_0^3 \alpha. M^3 \quad (5)$$

여기에서 c 는 고분자농도, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, \mathbf{E} 는 변형에 대한 기울기를 나타내는 텐서 (deformation gradient tensor), \mathbf{u} 는 모델 사슬상의 임의의 배향에 대한 단위 벡터, α 와 β 는 임의의 흐름 방향, $\langle \dots \rangle_0$ 는 \mathbf{u} 에 대한 통계적 평균(보통 Gauss 분포를 사용한다)을 각각 나타낸다. 단 하첨자 C 는 관형모델이론의 응력완화 양상이 Doi[57]의 일반화된 응력완화 이론(generalized stress relaxation)에서의 process C와 동일한 관계로 이 후에 소개할 process A 및 B등과 비교하기 위해 표기한 것이다.

이상의 식에서 보면, 시간 t 의 경과에 따라 응력 $\sigma(t)$ 는 일정한 완화율(relaxation modulus) G_0 , 변형(strain)에 대한 함수인 $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E})$ 및 disengagement time τ_c 가 포함된 완화 확률함수 $\mu_c(t)$ 의 곱으로 나타난다. 이 constitutive equation은 그 형태상 변형함수와 시간함수가 각기 memory kernel에서 인수화된(factorizable) 단일적분형, 즉 BKZ형(Bernstein-Kearsley-Zapas)[58-60] constitutive equation의 일종으로 생각할 수 있다. 응력완화에 대한 constitutive equation이 이러한 인수화 형태를 갖는 것은 실제로 $\sigma(t)$ 대 t 의 그림상에서 변형의 크기가 각기 다른 완화곡선이 수직이동하여 τ_c 이후에는 모든 완화곡선이 단일곡선으로 중첩될 수 있음을 의미한다. 따라서 이 관형모델이론에서의 응력완화는 영킴점을 빠져나가는 완화로 고려할 수 있으며 작은 변형에 대해서 선형완화(linear relaxation)를 나타낸다.

관형모델에서 disengagement 개념을 이용하여 구성된 응력완화 함수는 이전에 발표되었던 고분자 농축계의 유변학적 성질과 몇 가지 constitutive equation[18, 61-69]들을 잘 만족시킨다. 또한 관형 모델이론의 제시에 이어서 Doi에 의해 짧은 시간 영역을 포함하는 응력완화 함수의 일반화[57], double-step shear deformation에 대한 응력완화 함수의 전개[70], IAA를 배제하고 primitive chain의 완화와 함께 관의 완화가 이루어지는 개념 즉 affine defor-

mation을 적용한 경우의 해석[71-73]을 하려는 작업이 이루어졌다. 이상과 같이 DE모델에 대한 실험적인 검증 또는 이론적인 보정에 관한 연구가 1980년대 초반에 많이 이루어졌는데, 전반적으로 약간의 오차는 있으나 이전까지 제시된 고분자 농축계를 설명하는 이론 중에서는 가장 타당성 있는 것으로 인정받고 있다. 예를 들면 모델 사슬이 관을 빠져나갈 때 관직경이 증가하는 기구에 대한 구체적 논의[74]라든지 Graessley 그룹에서 행한 shear 및 연신 흐름에 의한 유변학적 물성연구[75-78], Osaki 그룹이 행한 폴리스티렌(polystyrene)의 비선형 점탄성 연구[79-83], Pearson 그룹의 oscillatory shear flow 연구[84, 85], 기타 최근까지 폴리부타디엔(polybutadiene)[86], 폴리스티렌[87], 폴리이소부틸렌(polyisobutylene)[88]의 물성연구 등을 통해 DE 이론과의 비교가 행하여졌다.

2.3. 짧은 시간 영역의 응력완화(Short-time relaxation)

Doi[57]는 DE모델의 응력완화 과정을 짧은 시간 영역까지 확장하여 세 가지 완화기구에 의한 constitutive equation을 제시하였다. 이 세 가지의 응력완화는, 짧은 시간에서부터 시작하여 고정된 영킴점 사이에 있는 사슬 부분의 완화를 Rouse 사슬에 근거하여 특성시간 τ_A 까지로 한정하고(process A)이어서 영킴점 자체에 대한 완화기구를 특성시간 τ_B 까지(process B) 연장하였으며 최종적인 process C는 관형모델이론에서의 disengagement 과정을 재구성한 형식으로 진행된다. 이에 따른 constitutive equation에 있어서 특기할 만한 사실은, process A와 C는 작은 변형에 대하여 변형함수와 완화시간 함수가 인수화된 형태의 선형 완화곡선(linear relaxation curves)으로 나타낼 수 있으나 process B는 변형함수와 완화시간 함수가 복합적으로 섞여 있으므로 비선형 완화곡선(nonlinear relaxation curves)으로 나타난다는 점이다. 즉 Fig.4에서 보는 바와 같이 변형이 증가함에 따라 process B영역에서의 완화곡선은 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 이 그림은 각 완화기구 A, B, C를 모두 포함한 형태의 constitutive equation (식 (6))을 one step shear에 대한 응답으로 계산한 것이다(각 기구에서의 개별적 con-

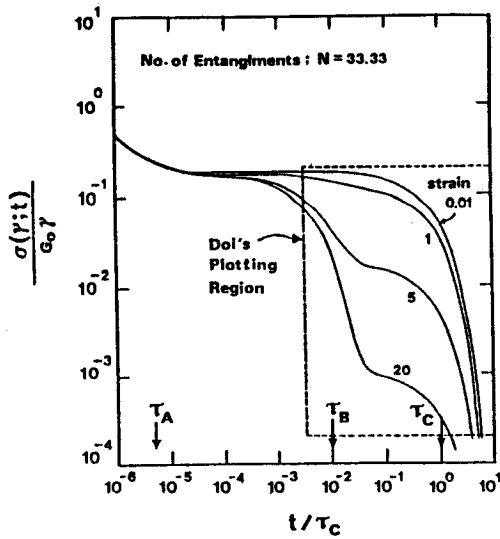


Fig. 4. Theoretical curves for Doi's generalized relaxation process [55]. The curves are normalized by $G_0 = 5G_N^0$. The number of slip-links in the model chain are assumed that $N = 33.33$. The values of τ_A/τ_C and τ_B/τ_C are 4.5×10^{-6} ($=1/6N^3$) and 10^{-2} ($=1/3N$), respectively.

stitutive equation은 Table 1을 참조).

$$\sigma(t; \mathbf{E}) = G_0 Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_A(t) \mu_B(t; \mathbf{E}) \mu_C(t) \quad (6)$$

여기에서

$$\mu_A(t) = 1 + \sum_p \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_A}\right) \quad (7)$$

$$\tau_A = \frac{\zeta b^2 N_e^2}{6\pi^2 k_B T} \quad (8)$$

$$\mu_B(t; \mathbf{E}) = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \left\{ 1 + [\alpha(\mathbf{E}) - 1] \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right) \right\}^2 \quad (9)$$

$$\tau_B = 2N^2 \tau_A \quad (10)$$

$$\alpha(\mathbf{E}) = \langle |\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}| \rangle_0 \quad (11)$$

이상의 완화과정 A, B, C에 대한 실험적인 검증 [89]에 있어서, 몇 가지 미진한 부분은 있으나 분자량이 클수록 또한 긴 시간영역에서의 응답일수록

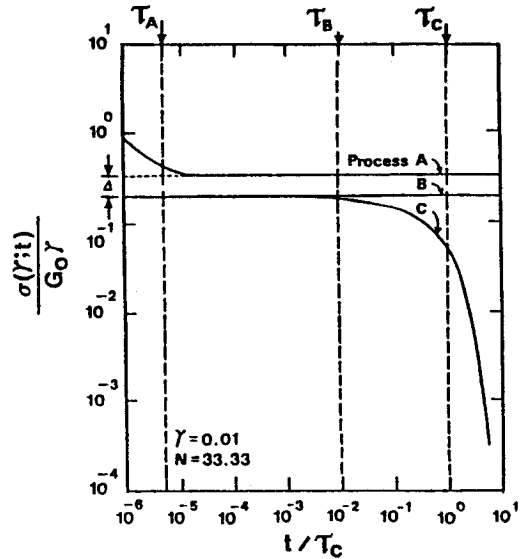


Fig. 5. Theoretical curves for individual processes in Doi's theory [55]. The Δ represents the stress discrepancy between at the end of process A and at the beginning of process B. Refer to caption in Fig. 4.

shear 변형이나 연신흐름에 대한 결과와 잘 일치하는 양상을 보인다. 그러나 짧은 시간영역의 경우 낮은 변형률(strain)을 가했을 때 완화과정 A와 B 사이에서 응력의 차이(discrepancy; Δ)가 발생한다 (Fig. 5 참조). 이에 관해서는 Thirion[90]이 처음으로 지적한 후 이를 보정, 극복하려는 시도가 계속되어 연신흐름에 slip-link 모델을 이용한 비선형 응력완화 연구[91, 92]나 관 자체의 새로운 완화기구 [93, 94]를 도입하여 만들어진 수정된 constitutive equation이 제시된 바 있다. 특히 Viovy[94]의 경우 완화과정 A 이후에 나타나는 응력을, slip-link로 나누어지는 primitive segmental unit 내에서 요동하는 bead가 인근 단위 내의 bead와 교환되는 힘을 분자이론적으로 해석하여 slip-link 사이로 미끄러지는 과정을 설명하면서 새로운 완화과정 A'과 B'을 유도하였다(Table 1 참조). 한편 Lin에 의한 일반적 선형 점탄성 이론[95-99]과 그 이후에 발표된 일련의 논문[100-102]에서는 짧은 시간 영역에서의 응력완화를 포함하여 전체적인 완화과정을 A, X, B, C로 분류하여 실험적인 해석, 즉 line shape analy-

Table 1. Stress relaxation models including the short-time relaxation processes

Time evolution	Doi [57]	Voivy [94]	Lin [95-99]	Remarks
t = +0	(Process A) $\sigma_{\alpha\beta} = G_o S_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_A(t)$ $\mu_A = 1 + \sum_p \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_A}\right)$ $\tau_A = \frac{\zeta b^2 N_c^2}{6\pi^2 k_B T}$	(Process A) Same as Doi's Process A	(Process A*) $\mu_A^* = 1 + \sum_{p=1}^{N_c-1} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_A}\right)$ $\tau_A^p = K \frac{\pi^2 M_e^2}{24 N_c \sin^2(p\pi/2N_c)}$ $K = \frac{\zeta b^2}{\pi^2 k_B T} \frac{N_o^2}{M^2}$	$\tau_A^p \approx \tau_A$ $\mu_A^* \approx \mu_A$
t = τ_A	(Process B) $\sigma_{\alpha\beta} = G_o Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_B(t, \mathbf{E})$ $\mu_B = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \left\{ 1 + [\alpha(\mathbf{E}) - 1] \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right) \right\}^2$ $\tau_B = 2N^2 \tau_A$	(Process A') for $\tau_A \leq t \ll \tau_B$ $\sigma_{\alpha\beta} = G_o \{ A_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \alpha(\mathbf{E}) + [S_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) + A_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \alpha(\mathbf{E})] \Psi(t/\tau_B) \}$ $\Psi = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right)$	(Process X) "empirical" $\mu_X = G_N^o \left[1 + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{t}{\tau_X^{\text{Lin}}}\right) \right]$ $\tau_X^{\text{Lin}} = 0.55 K M M_e$	$\tau_B = \tau_B^o$ $= \tau_B^o$
t = τ_X		(Process B') for $\tau_A \ll t \leq \tau_B$ $\sigma_{\alpha\beta} = G_o A_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) [g(t)]^2 / \alpha(\mathbf{E})$ $g(t) = [\alpha(\mathbf{E}) - 1] \mu_B'(t) \mu_B''(t) + 1$ $\mu_B' = \exp\left(-\frac{t}{2\tau_B}\right)$ $\mu_B'' = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right)$	(Processes B' and C') $G(t) = G_N^o [B \mu_B^o(t) + C \mu_C^o(t)]$ $B = \frac{1}{\sqrt{N}}, C = 1 - B$ $\mu_B^o = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right)$ $\mu_C^o = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_C^o}\right)$ $\tau_B^o = \frac{1}{3} K M^2,$ $\tau_C^o = K M^3 / [M_e (1 - N^{-1/2})]^2$	
t = τ_B	(Process C) $\sigma_{\alpha\beta} = G_o Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_C(t)$ $\mu_C = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_C}\right)$	(Process C) Same as Doi's Process C		
t = τ_C	$\tau_C = 6N^3 \tau_A$			
$\sigma_{\alpha\beta} = G_o Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) \mu_A(t) \mu_B(t; \mathbf{E}) \mu_C(t)$		Combination of individual processes	$G(t) = G_N^o \mu_A^*(t) \mu_X(t) [B \mu_B^o(t) + C \mu_C^o(t)]$	

$G_o = 3cNk_B T, G_N^o = \frac{4}{5} G_o$

$\alpha(\mathbf{E}) = \langle |\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}| \rangle_o, S_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) = \langle (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\alpha (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\beta \rangle_o, A_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) = \langle \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\alpha (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\beta}{|\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}|} \rangle_o, Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) = \langle \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\alpha (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_\beta}{|\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}|^2} \rangle_o$

sis를 행한 바 있다. 이에 의하면 완화과정 A와 B 사이에 새로운 완화기구 X가 존재할 수 있으며 이에 대응되는 완화기구는 사슬이 slip-link를 통과하여 primitive segmental unit간의 평형을 유지하는 것으로 설명된다고 하였다[95, 96]. 실험적으로 증명된 이 완화과정 X의 존재는, Rouse 사슬모델에 기준을 두고 primitive segmental unit간의 비평형 작용력을 구동력(driving force)으로 고려하여 slip-link 사이를 미끄러져 통과하는 완화기구의 제시에 따라 이론적으로 증명이 가능함[103, 104]도 밝혀진 바 있다. 이상에서 설명된 각 완화과정 A, X, B, C에서의 특성 완화시간이 분자량 및 엉킴 분자량에 의존하는 관계를 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\tau_A \propto N_e^2 \propto M_e^2 \quad (12)$$

$$\tau_X \propto N_e^2 N \propto M_e M \quad (13)$$

$$\tau_B \propto N_e^2 N^2 \propto M \quad (14)$$

$$\tau_C \propto N_e^2 N^3 \propto M_e^{-1} M \quad (15)$$

2.4. 사슬 윤곽선 요동(Contour length fluctuation)

DE의 관형모델이론[15-17]과 실험적인 결과와의 차이를 나타내는 것 중에 zero-shear rate viscosity의 분자량 의존성에 관한 문제가 특히 관심을 모은 바 있다. 즉 실험적으로는 임계 분자량 M_e 이상에서 zero-shear rate viscosity가 분자량의 3.4승에 비례[47]하는데 반하여 관형모델이론에서는 분자량의 3승에 비례하였다. 이에 대한 논의는 Graessley[73], Osaki와 Kurata[77]에 의해 제기되었다. 그러나 1981년 Doi[105]에 의해 이에 대한 보정이 시도되어 사슬 윤곽선 자체가 요동하면서 관을 빠져 나가는 완화기구를 부가적으로 제시하면서 3.4승 법칙을 만족하는 이론적 결과[106]를 발표하였다.

즉 Fig. 6에서 보는 바와 같이 고분자 사슬이 사동으로 관을 빠져 나오면서 완화되는 양상에 있어서, 사슬이 윤곽선의 수직방향으로 요동하지 않아서 관의 평균 길이가 유지되는 경우(Fig. 6(a))보다 사슬 윤곽선이 수직으로 요동(transverse wriggling; fluctuation)하면서 완화되는 경우(Fig. 6(b))에 잔존하는 관의 길이가 더욱 짧으며 완화 과정도 더욱

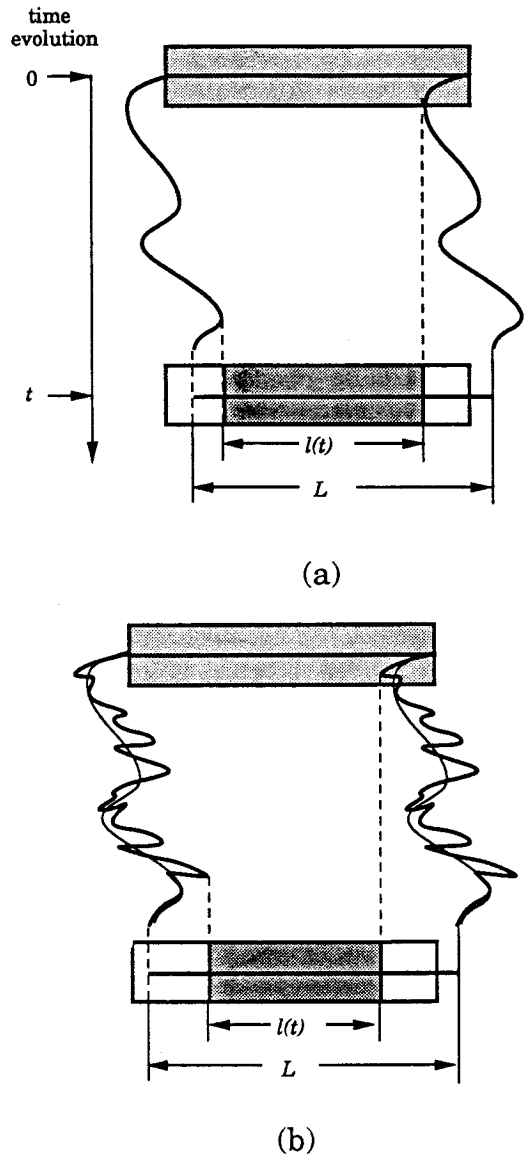


Fig. 6. Explanation of the acceleration of stress relaxation by contour length fluctuation (from Doi [103]); (a) contour length is fixed at the mean value while (b) the length fluctuate rapidly with time. At time t, the length of the deformed tube is shorter in (b) than in (a).

가속되는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 요동효과는 zero-shear rate viscosity의 분자량 의존성에 $(M_e/M)^{1/2}$ order 정도의 보정[105, 106]을 필요로 하게 된다. 결과적으로 유도되는 zero-shear rate visco-

sity의 분자량 의존성은 $M \geq 10M_c$ 의 범위에서

$$\eta_0(M) \propto \left(\frac{M}{M_c}\right)^3 \left[1 - \sqrt{\frac{M_c}{M}}\right]^3 \quad (16)$$

으로 표시된다. 이에 따르면 적절한 분자량 영역에서는 요동효과를 포함한 (16)식이 타당성을 가지며 그 이상의 영역에서는 오히려 관형모델이론의 $\eta_0 \propto M^3$ 이라는 결과가 더욱 적합한 것으로 논의가 집중되었다[73, 106].

한편 Lin의 선형 점탄성 이론과 그에 보조되는 여러 논문[95-97, 102, 107]에서는 이러한 사슬 윤곽선 요동효과를 완화과정 B와 C를 결합시킨(coupling) 형태에 포함시켜 구성하였는데 결과적으로는 DE이론에서의 특성완화시간 τ_c 대신에 새로운 τ_c 를 도입하는 형태로 나타났다.

$$\tau_c^0 = K \frac{M^3}{M_c} \left(1 - \sqrt{\frac{M_c}{M}}\right)^2 \quad (17)$$

$$K = \frac{\zeta b^2 N_0^2}{k_B T \pi^2 M^2} \quad (18)$$

실제로 실험적인 면에서는 이와 같은 식에 의해 대응되는 zero-shear rate viscosity가 훨씬 넓은 분자량 영역을 만족시키는 3.4승 법칙으로 인정받고 있다. 이상과 같이 zero-shear rate viscosity의 분자량 의존성에 대한 논의는 3.4승 법칙으로 거의 귀결되는 양상이기는 하나 더욱 넓은 분자량 범위 또는 넓은 분자량 분포를 갖는 고분자 체계에 대해서는 여러 가지 이론적 및 실험적 해석[99, 108-114]이 계속되고 있다. 이 중에서도 특히 Rubinstein [113]의 repton(사동하는 사슬을 비연속적으로 분절시킨 단위) 개념을 도입한 이론이 3.4승 법칙에 가장 가깝게 접근하고 있음을 주지할 필요가 있다.

2.5. 제약조건의 해제(Constraint release)와 관의 재형성(Tube renewal)

관형모델이론에서는 사슬의 양끝이 사동에 주도적인 역할을 하게 되므로 관 형태의 변화도 주로 관의 끝 부분만을 완화기구의 대상으로 생각하게 된다. 한편으로는 부가적인 개념을 도입하여 관 중간 부분의 형태 변화도 고려할 수 있는데[115, 116],

이는 모델사슬과 함께 영커 있는 주변사슬 중의 일부가 자체의 완화운동에 의해 영커이 풀리면 모델사슬의 운동에 제약을 주고 있는 관의 일부도 함께 변화될 수 있다는 개념에 의한 것이다. 즉 DE모델에서는 주변 사슬이 모델사슬에 대한 위상학적인 제약의 형태인 관 모형으로 대응되었는데 주변 사슬의 일부가 영커에서 풀리면 이 부분에서의 제약이 해제(constraint release)되므로 따라서 이에 대응되는 관의 일부도 변화를 겪게된다(tube renewal)는 것이다(Fig. 7 참조). 이러한 개념은 DE의 관형모델이론이 제시된 이후에 대두된 부가적 보정이론의 하나로 논의[32, 72, 117-119]된 바 있으나 한편으로 Klein[120,121]에 의하여 제약조건의 해제가 완화 시간 및 확산계수에 미치는 효과가 구체적으로 설명되었다.

Klein[120]은 관의 제약이 해제될 때까지 걸리는 특성시간 T_c 를 모델사슬이 사동으로 관을 완전히 빠져 나가는데 걸리는 시간 $T_d (= \tau_c)$ 의 항으로 선정하여 아래와 같이 나타내었다.

$$T_c = \frac{L^2}{12D_c} = \frac{\pi^2}{12} T_d \quad (19)$$

여기에서 D_c 는 일차원 곡선좌표계를 따르는 사동의 확산계수(reptational diffusion coefficient)이다. 또한 제약조건이 해제됨에 따라 관의 conformation이 변화하여 완전히 재형성될 때까지의 특성시간 T_r 는

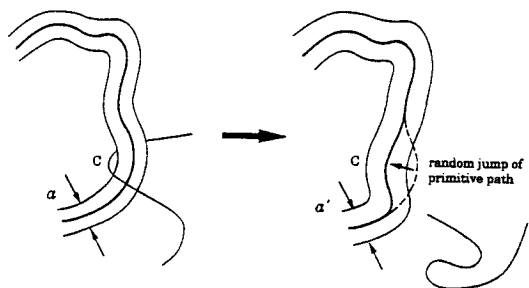


Fig. 7. Release of a constraint on the primitive chain by reptation of a neighboring chain. In this figure, constraint release occurs at the entanglement coupling point C and the thick curves denote the model chain. Tube renewal process contributes to the overall tube length parameter, e.g., tube radius increment.

$$T_i = \frac{N^2 T_c}{3\pi^2} \quad (20)$$

으로 고려되었다. 이상의 두 식에서 보면 모델사슬의 완화시간 T_d 와 관의 재형성 시간 T_i 는 서로 독립적인 관계를 유지하고 있다. 이 두 가지 특성시간을 포함하는 총괄적인 완화특성시간 T_r 은 Klein[120]의 이론에서

$$\frac{1}{T_r} = \frac{1}{T_d} + \frac{1}{T_i} \quad (21)$$

과 같이 나타난다. 즉 엉킴 부분이 매우 많은 경우 ($N \gg 1$)에는 관의 재형성 시간이 매우 길어지므로 ($T_i \gg T_d$) 총괄적인 완화는 주로 사동에 의해 제약을 받음($T_r \approx T_d$)을 알 수 있다.

한편 Graessley[32]는 사슬에 대한 확률통계론적(stochastic) 모델의 일종인 bond-flip 모델[122]에 기초하여 제약조건의 해제 현상을 primitive path 중 일부가 임의 방향으로 국부적 도약(random local jump)하는 기구를 제안, 이를 해석하였다. 즉 제약조건이 해제되는데 소요되는 평균시간(average waiting time)을 T_w 라 할 때 사동과 제약조건 해제가 동시에 각기 독립적으로 일어나는 경우의 응력완화 함수가

$$G(t) = G_N^0 \mu_c(t) R(t) \quad (22)$$

로 주어지는데 이 때 $R(t)$ 는

$$R(t) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^{N-1} \exp\left\{-\frac{8t \sin^2(p\pi/2N)}{T_w}\right\} \quad (23)$$

이다. 위 식을 DE의 관형모델이론과 비교하여 보면, $R(t)$ 의 거동은 N 개의 사슬 요소에 대한 Rouse dynamics를 해석한 결과이므로 사동 자체의 완화시간 영역보다 매우 짧은 완화시간 용액에서 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 zero-shear rate viscosity의 분자량 의존성이라는 면에서는 관형모델이론에 비하여 달라진 점이 없는 것[32]같이 보인다. 그러나 사동 및 제약조건 해체에 대한 확산계수의 측정[123] 등의 정밀한 검증을 거친 결과 관의 재형성에 대응되는 zero-shear rate viscosity는 사동만의 경우보다 0.4배 정도로 나타남, 즉 제약조건의 해제는 zero-shear rate viscosity의 감소하는 효과[35]를

유도하는데 이는 식과 같이 짧은 시간영역에서의 응력완화 효과가 포함된 탓이다.

이상의 개념에 반하여 최근에 발표된 실험적 연구 [124]에서는 제약조건의 해제라는 개념은 사동에 의한 장애물의 해제가 사슬진행 방향(lateral direction)에 따르는 사슬운동에 의한다는 관점에서 해석하여야 한다고 주장된 바도 있다. 그러나 전반적으로 제약조건의 해제가 유변학적 성질에 미치는 영향을 알아보는 연구는 이상에서 다루어 온 단분산성(monodisperse) 고분자계에서보다 적정한 분자량 분포를 갖는 다분산성(polydisperse) 고분자계, 특히 2성분 혼합계 등에서 더욱 체계적으로 다루어진다. 그 이유는 단분산계에서는 모델사슬이 주변 사슬과 동일한 분자량을 가지므로 각기의 사동에 대한 제약해제 효과가 서로 상쇄되기 쉬운 반면에 분자량이 서로 다른 사슬간의 엉킴과 엉킴 해제는 각기의 완화시간이 뚜렷한 차이를 나타내므로 이를 해석하기 용이하기 때문이다. 이에 대해서는 Klein의 blob 모델[125]이 매우 중요한 이론으로 다루어지고 있으나, 관형모델이론의 출현 이전부터 연구가 진행되어 관형모델이 적용되면서 더욱 집중적인 연구가 가속되고 있다는 관점에 입각하여 이러한 다분산계를 따로 구별하여 제 5장에서 자세히 설명한다.

3. Doi-Edwards 모델과 Curtiss-Bird 모델

3.1. Curtiss-Bird 모델의 개요

Doi-Edwards 모델[15-18]이 bead-spring으로 구성된 자유연결형 사슬이 위상학적 제한조건인 관 내에서 사동하는데 대한 constitutive equation을 유도한 것임에 반하여, Curtiss-Bird(CB) 모델에서의 constitutive equation 유도[38, 39]는 자체적으로 설정한 Curtiss-Bird-Hassager의 phase space kinetics[28, 126]의 관점에서 Kramers식 bead-rod 자유연결형 사슬이라는 가정[127-129]에서 출발하였다. 모델의 구성면에 있어서는, 우선 단일 링크(link)의 배향분포함수를 설정할 때 세 가지의 매개변수 즉 단량체에 대한 마찰계수 ζ , 링크장력계수(link tension coefficient) ε 및 사슬제약지수(chain constraint exponent) β 에 의해 사슬의 확산방정식이 결정된다. 따라서 최종적으로 균일한 흐름(homoge-

neous flow)에 적용할 수 있게 일반화시킨 후의 constitutive equation은

$$\sigma = Nnk_B T \left[\frac{1}{3} \delta - \int_{-\infty}^t \mu_{CB}(t-t') \Omega(\mathbf{E}) dt' - \varepsilon \int_{-\infty}^t v_{CB}(t-t') Y(\mathbf{E}, \kappa) dt' \right] \quad (24)$$

의 형태로 표시된다. 여기에서, 피적분함수, 중의 기억함수(memory function)들은

$$\mu_{CB}(s) = \frac{8}{\lambda} \sum_{p \text{ odd}} \exp(-\pi^2 p^2 s / \lambda) \quad (25)$$

$$v_{CB}(s) = \frac{16}{\pi^2 \lambda} \sum_{p \text{ odd}} p^{-2} \exp(-\pi^2 p^2 s / \lambda) \quad (26)$$

또한 흐름의 형태에 따라 달라지는 변형함수들은

$$\Omega(\mathbf{E}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{[\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}]}{[\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}]} du \quad (27)$$

$$Y(\mathbf{E}, \kappa) = \frac{1}{4\pi} \kappa : \int \frac{[\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}]}{([\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}])^2} du \quad (28)$$

위 식에서 매개변수 ζ 와 β 를 포함하고 있는 특성 완화시간 λ 는

$$\lambda = \frac{N^{3+\beta} \zeta a^2}{2k_B T} \quad (29)$$

이다. 또한 텐서 κ 는 속도기울기 텐서의 transpose, 즉 $\kappa = (\nabla v)^T$ 이다. DE모델에서는 ‘관’이나 ‘사동’ 등의 개념에 입각하여 물리적 현상을 직관적으로 해석한 반면에 CB모델에서의 constitutive equation은 고분자 사슬 자체를 bead-rod형 사슬로 고려하여 그 확산방식을 통계역학적 Brown 운동으로 해석한 결과이다. 따라서 이 때의 사슬구성 요소 중 DE모델에서 다루는 Kuhn step이 아니라 영킴점 간의 거리 a 또는 사슬끝점 간의 거리 a 로 표시된다.

견고한 막대(rigid rod)로 구성된 사슬에 대한 이런 CB해석은 그 constitutive equation 내에 DE 해석과 동일한 방정식을 포함하고 있다. 즉 식 (24)에서 링크장력계수 ε 가 속한 항을 제외하면 DE의 constitutive equation과 같은 식이 된다(엄밀하게는

plateau modulus 값에 있어서 1/5와 4/5의 factor 차이가 있다[130]). 이것은 CB모델의 전개시에 DE모델에서와 같이 bead-rod의 Brown 운동이 Markoff process를 따르는 것으로 가정하였으므로 사동과 같은 사슬운동이 이루어지기 때문이다. 따라서 CB모델에서 추가적으로 고려하는 사항, 즉 사슬 자체의 탄성에 의한 수력학적 저항력을 나타내는 식 (24)의 끝항에 대한 충분한 해석이 요구된다.

이상과 같은 CB모델의 constitutive equation을 shear나 단일축 연신 등의 유변학적 흐름에 적용 [40-42]하거나 추가적인 물질함수(material function) 등을 유도[43]한 결과가 계속적으로 발표되었고 이어서 다분산계에까지의 확장도 시도[44-46]된 바 있으나 전반적으로 DE모델과의 비교면에서 많은 부분이 논의의 대상[130-137]으로 다루어지고 있다. 특히 링크장력계수 ε 의 물리적 해석에 관한 문제가 집중적으로 논의되고 있는데 이에 관해서는 아래에서 설명한다.

3.2. Curtiss-Bird 모델의 특성

Curtiss-Bird 모델의 제시[39, 40] 이후에 그전까지 이루어진 실험적 결과 즉 단분산 고분자 농축계의 유변학적 성질, 특히 단분산 폴리스티렌의 농축용액 또는 용융체에 대한 zero-shear rate viscosity 및 수직응력차 함수(normal stress difference function)에 대한 실험치[63, 64, 74, 138-151]와의 비교 연구[40-43] 결과 CB모델은 정상상태의 고분자 흐름에 대해서는 매우 우수하였으나 비정상상태의 거동(transient behavior) 설명에는 미흡한 점이 많은 것으로 나타났다. 그리고 매우 복잡한 흐름에 대해서도 CB모델식 해석[44]을 시도한 바 있으나 이에 대해서는 적당한 실험적 자료를 찾기가 어려운 때문에 비교 연구가 행해진 바 없다. 이상과 같은 비교 연구에 있어서 CB모델의 data fitting을 위한 매개변수로서 주로 사용된 것은 특성시간상수 λ 와 링크장력계수 ε 로 두 가지 변수의 값을 적절히 조절하여 실험치에 가장 잘 맞는 경우를 선택하는 방식이었다. 참고로 DE모델과 CB모델을 비교한 것은 Table 2에 나타내었다.

한편 Bernard와 Noolandi[130]는 scaling법으로 CB모델을 검증하였는데 Onogi 등[152]의 선형 점탄성 실험결과와 비교할 때 CB모델에서 초기에 설

Table 2. Comparison of Doi-Edwards and Curtiss-Bird theories [42].

	Doi-Edwards	Curtiss-Bird
Model of a macromolecule	(a) Freely-jointed chain of rigid links ("primitive chain"), in derivation of the equation for the single-link distribution function (Ref. 17, Sec. 3). (b) Gaussian chain with an equilibrium force in the springs maintained by Maxwell demons, in the stress tensor expression (Ref. 16, p. 1804; Ref. 18, pp. 38-39).	Kramers freely-jointed bead-rod chain used throughout (Fig. 1 in Ref. 38).
Model of polymer melt	A collection of chains whose restricted motion is described variously by a cage model, a tube model, or a slip-link network model (Ref. 16, Fig. 1).	A collection of Kramers chains whose interactions are described by the introduction of a nonisotropic Stokes law for the beads containing ζ , ϵ , and β . (Ref. 38, Eqs. (5.1) and (5.2)).
Stress tensor expression	Stress tensor from rubber elasticity (Ref. 16, Eq. (1.1); Ref. 18, p. 38)	A rather general formula for interacting bead-rod-springs of any connectivity obtained by a phase-space treatment (Ref. 39, Eq. (1.11)).
Reptation in a flowing polymer melt	Described by a one-dimensional diffusion process (Ref. 17, Sec. 3)	Described by using a shifting operator (Ref. 38, Sec. 2).
Constitutive equation	A single-integral expression which can be rearranged to a special case of BKZ equation (Ref. 18, Eq. (1.5))	The sum of two terms: The first is almost identical with the DE results, and the another is single-integral multiplied by ϵ (Ref. 39, Eq. (5.6)).
Characteristic time (longest relaxation time) in constitutive equation	Disengagement time $T_d (=L^2/D\pi^2)$ appearing in the equation for the single-link distribution function (Ref. 17, Eq. (3.12)).	$\lambda = N^{3+\beta}\zeta a^2/2k_B T$ which appears automatically in the equation for the single-link distribution function as a result of the nonisotropic Stokes law used (Ref. 38, Eq. (6.18)).
Elongational viscosity $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$	$\bar{\eta}$ increases slightly with elongation rate, then decreases as $\dot{\epsilon}^{-1}$ as $\dot{\epsilon} \rightarrow \infty$ (Ref. 18, Fig. 12 corrected).	$\bar{\eta}$ approaches a constant value for each nonzero ϵ as $\dot{\epsilon} \rightarrow \infty$ (Ref. 40, Fig. 3).
Steady-state shear viscosity $\eta(\dot{\gamma})$	η decreases with $\dot{\gamma}$ reaching a slope of -1 at $\eta/\eta_0 \cong 0.25$ (Ref. 18, Eq. (3.11)).	η -curves for $\epsilon \neq 0$ attain a slope of -1 for lower values of η/η_0 (Ref. 39, Eq. (4.12)).
Stress growth and stress relaxation in transient shear flows	Overshoot for viscosity. No overshoot for first normal stress difference. No undershoot for second normal stress difference (Ref. 18, Figs. 6-8).	Overshoot predicted for viscosity and first normal stress difference. Undershoot for second normal stress difference (Ref. 41, Figs. 4-6).

정된 Kramers 사슬의 bead-rod configuration 및 내부의 부속사슬 구조 모두에 합당한 링크장력계수의 값은 $\epsilon=0$ 이어야 한다고 주장하였다. 이는 식 (24)의 끝항을 제외한 부분, 즉 DE모델에서의 constitutive equation과 동일한 수식만이 유효하다는 의미이다. 또한 링크장력계수가 포함되어 있는 항은 변형속도(strain rate)에 대한 의존성이 매우 강하므로 사슬 운동시에 외부 흐름장에 의한 순전한 소산효과(dissipative effect)를 나타낸다. 이 효과가 함께 포함될 경우에는 광유변학적 법칙(stress-optical law)에의 적용이 어렵다는 단점이 있다[29].

CB모델은 위에서 알아본 몇 가지 단점에도 불구하고 여러 가지 방면으로 일반화시키는 연구가 계속 수행되고 있다. 예를 들면 Schieber 등[44-46]에 의한 다분산 농축계로의 확장 연구 및 Öttinger 그룹에 의한 전산모사적 연구[135-137] 등이 있다. 특히 링크장력계수에 대해서는 $\epsilon \neq 0$ 인 경우에 정량적인 취급이 적합하지 않다면 정성적인 의미로의 해석은 가능하다고 주장하였다[44]. 즉 정성적인 해석의 한 예로서 Schieber[132, 133]가 행한 링크수 N 이 사동모델에 미치는 영향을 들 수 있는데, 여러 가지 균일흐름장에서 DE모델은 $N \rightarrow \infty$ 인 경우의 값에 잘 일치하는데 반하여 CB모델은 유한 개수의 링크 및 링크장력계수의 조절($0 \leq \epsilon \leq 1$)을 통하여 다양한 형태의 물질함수를 잘 표현할 수 있다는 것이다. 이상과 같이 CB모델은 특히 링크장력계수에 대한 부분이 집중적인 논의의 대상이 되고 있으며 이에 대하여 현재 수행되고 있는 연구는 주로 전산모사 방면으로 치중되고 있다.

3.3. 사동형 로프모델(Reptating rope model)

DE모델의 기본적인 사동 개념에서 착안하여 CB 모델에서 강조하는 탄성적인 면까지 고려하는 모델의 하나로서 최근에 발표된 Geurts와 Jongschaap의 사동형 프로모델[153-156]을 들 수 있다. 이 모델에서는 고분자 사슬을 연속적인 유연 탄성형 로프(continuous flexible elastic rope)로 가정하고 그 윤곽선을 따르는 관 내에서 사동하는 방식을 채택하고 있다. 이 모델이 기존의 DE모델과 다른 점은 로프에 작용하는 Brown운동에 있어서 탄성적인 면을 고려한 때문에 장시간 영역에서의 사동 뿐만 아니라 짧은 시간영역의 신속한 내부 완화 방식도

함께 포함하고 있다는 점이다. 또한 CB모델과의 관련성에 있어서는 관 내부의 벽면과 로프간의 마찰력까지 타당성 있게 해석함으로써 링크장력계수의 특징치 즉 $\epsilon=0.5$ 에 해당하는 CB모델과 일치하는 결과를 얻을 수 있다는 점이다. 따라서 이 모델에서 유도한 constitutive equation은 매우 넓은 완화시간 영역에 대하여 CB모델이 해석하지 못한 비정상상태 흐름이나 빠른 주기적 흐름 등의 유변학적 거동을 매우 잘 설명할 수 있다.

이 사동형 로프모델의 다양한 성질을 알아보는 연구도 함께 검토[155, 156]된 바 있는데, 그 예로서 로프의 탄성력을 최대로 하는 가정 즉 inextensible limit를 고려하면 로프의 윤곽선 중의 각 분절(segment)간 거리가 짧을수록 CB모델과 근본적으로 다른 형태의 constitutive equation을 얻게 되는데 이 식에서는 로프와 관 벽면간의 수력학적 작용력(hydrodynamic interaction)이 포함되어 있어서 거시적으로 보면 $\epsilon=0.5$ 인 CB모델을 더욱 일반화시킨 형태가 된다. 여기에서 이 식의 유도는 DE모델에서와 유사한 방법을 채택한 결과라는 점에 주목할 필요가 있으며 또한 DE모델에서 다루는 단일 분절의 분포함수가 아닌 두 분절간의 분포함수를 IAA와 함께 사용한 결과를 얻을 수 있는 일반적인 constitutive equation이라는데 큰 의미가 있다.

4. 관형모델이론의 검증과 새로운 영킴이론

이상에서 설명한 바와 같이 고분자 농축계에서의 운동 중 가장 지배적인 방식인 사동에 대한 검증은 관형모델이론의 출현초기에 Baumgärtner와 Binder 그룹[55, 56]에 의해 확인된 바 있으며 이어서 primitive segmental unit 내에서의 Rouse 운동에 의한 요동까지 포함하는 전산모사가 다수 시도되어[157-162] Rouse 운동 및 사동이 가장 타당성 있는 동적요소임이 입증되었다. 그러나 이 Rouse 운동은 primitive chain속의 segmental unit로서의 운동인 반면에 사동은 primitive chain 전체에 대한 완화 과정이므로 서로 독립적인 완화방식 및 완화영역을 가진다. 즉 사슬길이에 따르는 완화시간을 표준좌표(normal coordinate)로 Fourier 변환을 시키면 단 파장 영역에서는 Rouse 운동, 장파장 영역에서는 사동이 각각 지배적인 완화형태로 분류된다[160].

또한 사동하는 고분자 사슬에 대한 전산모사를 통하여 확산계수 및 특성완화시간 등의 변수들이 자세하게 평가되었다. DE가 밝힌 바 있는 cage모델 [16]과 Rubinstein의 repton모델[113]을 응용하여 사슬의 길이를 링크수 100으로 계산한 결과 확산계수는 분자량의 -2.5 ± 0.04 승에 비례하는 것으로 나타났는데[158]이 계산에 포함된 관의 길이가 요동하는 영향은 실험적인 결과와 일치시키기 위해서는 되도록 배제하는 것이 타당하다고 결론지었다. 고분자 사슬이 사각격자 내에 한정되어 있는 상태에 대한 동적 Monte Carlo 모사를 실시한 결과[159]는 확산계수가 분자량의 -2.1 승에, 최장완화시간이 3.4승에 비례하는 등의 실험치와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 일치성은 Rouse 운동과 사동을 각기 독립적으로 고려하여 사슬간의 일정한 평균밀도를 유지시키는 한계 내에서 두 운동을 협력시키는 (cooperating) 방식으로 계산한 때문이라 생각할 수 있다. 이러한 두 가지 운동방식을 통일시키는 이론의 하나로서 분자적인 망상구조를 영킴에 대응시키고 이에 사동을 응용하는 Meister[163]의 통일이론을 들 수 있다. 여기에서는 Rouse 운동 및 수정된 관 확산이론의 중첩부분에서 zero-shear rate viscosity의 3.4승 법칙이 거의 정확히 언어짐을 밝히고 있다.

이상과 같이 Rouse 운동과 사동을 함께 고려하는데 있어서는 DE[15-17]의 방법대로 slip-link 모델을 사용하는 것이 용이하다. 그러나 slip-link 모델을 사용함에 있어서 링크를 중심으로 하는 양쪽의 사슬배향에 대한 entropy가 최대일 때 2차미분형 상전이(second-order phase transition)와 같은 순간적인 대칭성 파괴(spontaneous symmetry breaking)가 일어나므로 관형모델과의 동등성이 없어질 수 있다는 주장[164, 165]이 있었다. 이에 대해서는 Vilgis[166]에 의해 slip-link 모델의 유용성이 재확인된 바 있으므로 여기서는 심각한 고려를 피하기로 한다. 대신에 링크에 대응되는 영킴현상을 관형모델이론과는 다른 시각에서 해석하고 있는 몇 가지 이론에 대하여 설명한다.

Kavassalis와 Noolandi[167-169]는 고분자 사슬의 영킴간 단량체의 평균갯수를 현상학적 변수로 고려하여 영킴이 존재하는데 필요한 임계갯수와와의 관련성을 연구하였다. 결과적으로는 새로운 매개변

수 \bar{N} 에 의해 영킴이 존재할 수 있는 기준을 설정하고 영킴의 정도를 사슬의 성질과 고분자 밀도의 함수로 결정할 수 있음을 보였다. 여기에서의 universal한 변수 \bar{N} 은 영킴을 이루고 있는 주변사슬 중 사슬 끝부분이 영켜 있는 것을 제외한 주변사슬의 수라는 물리적 의미를 가지며 수식적으로는 주변사슬에 대하여 mean field approximation를 행한 결과가 된다.

Fixman[170, 171]은 주변사슬의 운동을 점탄성적 변형, 사동, 그리고 잔여요동의 향으로 고려하고 각 운동의 영향을 Langevin 방정식에 적용하여 새로운 영킴이론을 제시하였다. 여기서의 잔여요동은 모델 사슬의 수직적 운동을 최소화시키기 위한 primitive chain의 비틀림 완화(torsional relaxation)로 표현하였으며 결과적으로는 DE의 사동모델보다 모델사슬과 주변사슬간의 상관관계를 훨씬 강화시킨 즉 사동모델에서의 강직성을 약화시킨 수식을 얻었다. 실험치와 비교를 통하여 보면 분자적인 매개변수가 많다는 점에서 이 이론은 전반적으로 DE모델보다 불리한 점이 있으나 시간 상관함수의 자세한 해석으로 인하여 모델사슬만을 대상으로 하여 적정 분자량인 경우를 계산하면 매우 우수한 일치성을 보이는 장점이 있다. 이 외에도 관형모델을 이용하여 망상구조나 고리형 고분자의 영킴을 설명하는 이론 [172, 173]까지도 제시된 바 있다.

5. 다분산 고분자 농축계

5.1. 단분산 고분자 혼합물의 점탄성

일반적으로 고분자 농축계에서는 분자량 뿐만 아니라 분자량 분포에 의해서도 유변학적 성질이 크게 영향을 받는다. 분자량 분포의 영향은 위에서 다루어온 단분산 고분자 농축계에서는 전혀 찾아볼 수 없으나 통상 범용으로 사용하는 고분자는 분자량이 다분산되어 있으므로 이의 점탄성 연구에 있어서 분자량분포의 영향을 알아보는 연구는 매우 중요하다. 이러한 연구는 1950년대 말기부터 이루어지기 시작하여 DE의 관형모델이론을 계기로 이론 및 실험적인 측면 모두가 매우 큰 진전을 보이고 있다. 그러나 이 연구의 초기에는 범용 고분자 시료가 가지고 있는 넓은 분자량 분포의 형태를 정량적으로 처리하는 방법이 없었기 때문에 측정결과로부터 확

실한 결론을 이끌어내는데 어려움이 많았다. 따라서 이 연구는 각기의 분자량 의존성을 알고 있는 여러 다분산 고분자 시료를 혼합하여 그 혼합물이 나타내는 각 성분의 분자량 및 혼합비가 점탄성에 미치는 영향을 알아보는 경향으로 발전되었다. 이와 같이 다분산 고분자를 혼합하여 다분산 고분자계의 점탄성을 알아보는 연구는 DE모델 이전의 실험적 연구 및 단순한 혼합법칙 연구[138, 144, 174-199]로부터 현재의 분자이론적 기구를 도입한 해석에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구결과를 대략 정리하여 보면, 대개 두 단분산 폴리스티렌을 혼합한 2성분 혼합물에 대한 연구[138, 144, 175, 183, 187-191, 193, 194, 197, 198]가 가장 많이 보고되어 있다. 여기에서는 우선 이러한 연구중 실험적으로 나타난 결과에 기초하여 폴리스티렌의 2성분계를 중심으로 하여 각 성분의 분자량, 혼합비 및 농도 등이 혼합계의 점탄성에 미치는 영향을 알아본다. 참고로 이러한 폴리스티렌 2성분 혼합계에 대한 연구의 예를 Table 3에 정리하였다.

2성분계의 storage modulus G' 곡선은 두 단분산 시료의 분자량 차이가 큰 경우 각 성분의 순수상태의 저장탄성을 곡선과는 달리 3단계 고무평탄영역(rubbery plateau region)을 나타낸다. 이 때 저주파수 영역의 평탄부분은 분자량이 적은 고분자 성분의 완화 영향이다. 이러한 현상은 loss modulus G'' 에서 나타나는 두 개의 peak로도 동일한 연관성을 보일 수 있다. 또한 고분자량 성분의 혼합분율 w_2 (또는 농도)에 대해서도 각 순수성분의 탄성을 곡선 내에서 w_2 가 커짐에 따라 저분자량 성분의 탄성을 곡선이 고분자량 성분의 곡선쪽으로 이동한다. 이와 같이 2성분 혼합계의 master curve는 각 순수 성분의 master curve들의 중간적 위치에서 각 순수 성분의 완화현상을 독립적으로 나타내는 특성이 있다. 이는 완화시간 τ 에 대한 완화 스펙트럼 $H(\tau)$ 의 경우에도 동일한 양상을 나타낸다.

2성분 혼합계의 정상상태 compliance J_e^0 는 각 성분의 조성(또는 w_2)과 혼합분자량비에 의존한다. 단분산계에서는 임계분자량 M_c^* 이상에서 J_e^0 가 분자량에 의존하지 않으므로 $w_2=1$ 인 경우에는 혼합계와 단분산계 모두 동일한 상수의 J_e^0 값을 갖는다. 어느 정도 혼합 분자량비가 큰 경우에는 w_2 의 증가에 따라 $J_e^0 \propto w_2^{-2}$ 의 관계를 나타내어 단분산계에서의

J_e^0 의 농도 의존성과 완전히 일치한다. 이 때에는 장시간영역의 완화가 전체 완화과정을 지배하게 되므로 혼합물 중의 저분자량 성분은 그 분자량이 임계분자량 이상이라 하여도 고분자량 성분에 대하여 용매와 동일한 효과 밖에 나타내지 못한다. 이러한 연유로 완화 스펙트럼 곡선상의 장시간영역 peak는 고분자량 성분 만의 완화가 반영된 것이라 할 수 있다. 따라서 장시간 영역에서 만의 평탄탄성을 G_N^0 의 역수를 취한 J_{eN}^0 를 w_2 에 대하여 log-log plot하면 $J_{eN}^0 \propto w_2^{-2}$ 의 직선으로 나타난다. 또한 이와 같은 2성분계의 특성, 즉 두 가지 완화시간이 존재한다는 점은 shear rate에 대한 zero-shear rate viscosity나 수직응력의 곡선에서도 마찬가지로 2단계의 특성적인 peak로 찾아볼 수 있다.

5.2. 2성분 혼합법칙(Binary blending law)

분자량이 서로 다른 두 단분산 고분자를 혼합한 계의 유변학적 성질에 관한 연구는 각 단분산 고분자 자체의 유변학체에 대한 함수로 생각할 수 있다. 이 2성분 혼합계의 성질을 각 단분산계가 가지는 성질의 향으로 표현하려는 시도, 즉 2성분 혼합법칙에 대한 이론적 연구가 1950년대 말에 Ninomiya[174, 175]로부터 시작되어 DE모델에 이르러 관형모델과 같은 분자론적 개념이 도입되었고 최근에 이르러서는 다분산계의 완화에서 중요한 역할을 하는 관의 제약 해제 및 관 재형성 기구 등을 구체적으로 고려하는 연구까지 보고되고 있다. 여기에서는 우선 DE모델 이전에 제시된 2성분 혼합법칙을 요약하고 이어서 관형모델 및 부가적인 완화개념을 도입한 형태의 혼합법칙에 대하여도 설명한다.

Ninomiya[174, 175]에 의해 제시된 혼합법칙은 부피기준으로 각 성분의 기여도를 합한 형태이었다. 이를 완화 스펙트럼의 향으로 표시하면

$$H_b(\tau) = v_1 H_1(\tau/\lambda_1) + v_2 H_2(\tau/\lambda_2) \quad (30)$$

이다. 여기서 하첨자 1과 2는 각기 저분자량 성분과 고분자량 성분을 나타내며 v 는 부피분율, λ 는 혼합에 의해 각 성분의 완화스펙트럼이 이동하는 양(shifting factor)이다. 그러나 이 혼합법칙은 몇몇 검증[176-178]에도 불구하고 분자량 분포가 좁은 경우에는 적절하지 못한 것으로 판명[183, 184]되었다. Prest[190]는 Ninomiya의 혼합법칙 형태를 그대로

Table 3. Molecular weight characteristics of the binary blends of polystyrene fractions with which each has a narrowly-distributed molecular weight^a

M_{w1}^b $\times 10^{-3}$	M_{w2}^c $\times 10^{-3}$	w_2^d	$(\bar{M}_w)_e^e$ $\times 10^{-3}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_f^f$	measurement	ref.
48	550	0.30	199	3.02	capillary rheometer	138
48	550	0.50	299	3.40		
51	160	0.43	98		dynamic tests with	144,
51	411	0.13	98		Weissenber	190,
97	411	0.023	104.4	1.10	rheogoniometer	191
97	411	0.033	107.6	1.12		
97	411	0.049	112.5	1.16		
97	411	0.089	125.1	1.25		
97	411	0.209	162.7	1.46		
97	411	0.399	222.3	1.66		
105	400	0.10	168	1.55	creep recovery	175
105	400	0.30	284	2.20		
105	400	0.50	400	2.50		
105	400	0.70	516	2.46		
105	170	0.50	146	1.15		
170	400	0.50	436	1.81		
200	400	0.50	520	1.95		
59	581	0.50			dynamic tests	183
215	351	0.50				
47	167	0.20				
47	167	0.40				
47	167	0.60				
47	167	0.80				
94	565	0.50	239	3.65	capillary rheometer	187
192	1260	0.50	481	3.10		
47	167	0.781			creep recovery	188
104	738	0.877				
137	294	0.686				
125	267	0.17	149	1.15	stress relaxation	189
125	267	0.333	173	1.21	techniques	
125	267	0.50	196	1.23		
125	267	0.66	219	1.21		
125	267	0.83	243	1.17		
86	500	0.50	292	2.28	dynamic tests with	193
86	500	0.75	189	1.98	Weissenberg	
86	500	0.875	138	1.63	rheogoniometer	
86	500	0.9375	112	1.40		
160	1800	0.50	980		creep recovery	194
200	1800	0.50	1000			
411	860	0.25	523			
411	860	0.50	636			
35	400	0.05	53.35		Contraves-Kepes	196,
35	400	0.15	90.50		balance rheometer	197
110	200	0.15	123.5			
110	200	0.30	137.0			
110	200	0.70	173.0			

Table 3. (continued)

110	400	0.05	124.5			
110	400	0.10	139.0			
110	400	0.15	153.5			
110	400	0.25	182.5			
110	400	0.50	255.0			
20	592	0.20	124.4	5.02	creep recovery	198
20	592	0.29	185.9	6.69		
20	592	0.768	459.0	5.93		
20	592	0.809	482.6	5.27		
70	130	0.50			dynamic viscometer 200	
130	797	0.50			of concentric	
285	797	0.50			cylinder type	
130	285	0.25				
130	285	0.50				
130	285	0.75				
23	427	0.01-0.2			dynamic tests with 203-	
38	427	0.01-0.4			Autoviscometer L-3 207	
23	1188	0.01-0.4				
38	1188	0.01-0.4				
72	1188	0.01-0.4				
23	2812	0.005-0.05				
38	2812	0.005-0.05				
72	2812	0.005-0.05				
120	970	0.05		1.3	dynamic tests with 209,	
120	970	0.1		1.56	RMS-605	210
120	970	0.2		1.99		
120	970	0.4		2.49		
120	970	0.6		2.46		
91	460	0.1-0.8				
97	528	0.2	184.4	1.65	dynamic tests with 216-	
97	528	0.4	270.2	1.96	RDS-7700	225
97	528	0.6	357.0	1.97		
97	1649	0.05	174.2	1.78		
97	1649	0.1	251.8	2.45		
97	1649	0.2	406.9	3.55		
401	919	0.4	607.4	1.27		
97	945	0.02	113.2	1.27		
97	945	0.2	266.0	1.52		
97	945	0.4	435.7	1.86		
97	945	0.6	605.6	2.03		
173	945	0.02	188.0	1.23		
173	945	0.2	327.0	1.45		
173	945	0.4	482.0	1.75		
173	945	0.6	636.0	1.98		

^a Only for the case of $M_{w2} > M_{w1} \gg M_c = 18000$.^b Weight-average molecular weight of lower-molecular-weight component.^c Weight-average molecular weight of higher-molecular-weight component.^d Weight fraction of higher-molecular-weight component in the binary blend.^e Weight-average molecular weight of the binary blend.^f Polydispersity index of the binary blend.

사용하면서(혼합물의 스펙트럼 높이)/(성분의 스펙트럼 높이)의 함수가 되는 가중치(weighting factor)를 부피분율 대신에 사용하였으나 큰 이론적 진전은 없는 것으로 생각되었다.

식 (30)과 같은 1차형의 단순합 형태 대신에 각 성분간의 상호작용을 고려하는 2차형 혼합법칙이 Bogue 등[185]에 의해 처음 제시되었다:

$$H_b(\tau) = w_1^2 H_{11}(\tau/\lambda_{11}) + 2w_1 w_2 H_{12}(\tau/\lambda_{12}) + w_2^2 H_{22}(\tau/\lambda_{22}) \quad (31)$$

여기에서의 w 는 중량분율이며 하첨자 11과 22는 각 순수성분, 12는 각 성분간의 상호작용을 나타낸다. 이 때에 서로 다른 성분간의 분자량 차이가 큰 경우에는 고분자량 성분의 shifting factor λ_{22} 가 대략 w_2^5 에 비례하는 것으로 해석하였으나 한편으로 λ_{11} 과 λ_{12} 에 대하여는 실험적 검증이 해결되지 못하였다. 식 (31)와 같이 2차형 혼합법칙이기는 하지만 각 성분간의 상호작용이 비대칭적으로 이루어진다($H_{12} \neq H_{21}$)는 가정을 도입한 형태가 Graessley[199]에 의해 제시되었다:

$$H_b(\tau) = w_1^2 H_{11}(\tau) + w_1 w_2 [H_{12}(\tau) + H_{21}(\tau)] + w_2^2 H_{22}(\tau) \quad (32)$$

DE[17]는 관형모델이론에 대한 constitutive equation을 전개하면서 그 응용 예의 하나로서 다분산계에서는 각 성분이 가지는 성질의 단순합 형태로 혼합법칙이 구성될 수 있다고 하였다:

$$H_b(\tau) = w_1 H_1(\tau) + w_2 H_2(\tau) \quad (33)$$

그러나 이 혼합법칙은 질량분율 기준이 아닌 몰 분율 기준[200]으로 변형되기도 하다가 관형모델이론 이후에 부가적으로 제시된 여러 가지 완화기구의 영향에 의하여 크게 변형되었다. 다분산계에 대한 관형모델이론의 적용시에 가장 중요하게 고려되는 부가적 완화기구는 관의 제약 해제 및 관 재형성 또는 이로 인한 관 직경의 팽창 등이다.

Masuda 등[201]는 처음으로 관의 완화를 고려하여 2성분 혼합법칙을 제시하였다:

$$H_b(\tau) = w_1 H_1(\tau) + w_1 w_2 (\tau/\lambda_{12}) + w_2^2 H_{22}(\tau/\lambda_{22}) \quad (34)$$

이 혼합법칙에서는, 저분자량 성분의 사슬(1-chain)

완화는 특성완화시간 τ_1 까지 DE의 모델에서와 동일한 방식을 따르며 고분자량 성분의 사슬(2-chain) 주변의 1-chain이 완화됨에 따라서 관직경이 팽창하는데 대한 완화시간은 τ_{12} , 1-chain이 모두 완화된 후에 이루어지는 2-chain간의 완화시간은 τ_{22} 로 가정하고 있다. 이 후로도 관형모델이론의 부가적 개념을 도입한 2성분 혼합법칙이 상당수 제시[202-210]되었는 바 그 중에서 특징적인 것으로 Kurata [202]와 Watanabe 등[203-207]의 법칙이 있다. 또한 이러한 법칙들의 검증에 있어서도 많은 실험적인 연구[202-215]가 병행되었다.

이상에 나타낸 여러 혼합법칙에서보다 제약조건의 해제 및 관 재형성 효과를 구체적으로 포함시킨 형태의 혼합법칙이 Kim과 Chung[216-218]의 equivalent primitive chain model(EPCM)로 소개된 바 있으며:

$$H_b(\tau) = w_1 H_1(\tau) + w_2 (1 - w_2^\nu) H_2(\tau/\lambda_{12}) + w_2^{1+\nu} H_2(\tau/\lambda_{22}) \quad (35)$$

이에 따른 완화 스펙트럼과 유변학적 성질로의 검증 [218-220]까지 연구되었다. 식 (35)에서의 ν 는 $1 - M_1/M_2$ 를 나타낸다. 결과적으로 이 혼합법칙은 2성분 혼합계의 유변학적 성질을 설명하는데 있어서 현재 까지 제안된 어느 혼합법칙보다는 실험결과와 잘 일치하고 있다(예로서 Fig. 8 참조). 이 이론에서는 사슬의 최종완화시간을 순수한 2-chain의 최종완화 시간과 중량분율 w_2 의 함수로 나타내고 있다. 그리고 2-chain간의 상호작용은 1-chain이 완전히 완화되어도 기교점처럼 거동하므로 이에 대한 관 재형성 시간은 w_2 가 증가할수록 짧아져야 한다. 따라서 관 재형성 기구는 2-chain끼리의 작용에 대해서만 한정시킬 수 있다[218]. 또한 이 EPCM에서 다루고 있는 특성완화시간들에 대한 정성 및 정량적인 분석을 통하여 분자적 사슬구조와의 의존성을 알아보는 연구가 Choi와 Chung의 연구그룹[221-225]에 의해서 행해졌는데 완화시간 및 유변학적 성질들에 대한 혼합물 w_2 및 분자량비 M_1/M_2 에의 의존성에 있어서 실험결과와 이론치간에 만족할 만한 일치를 이루고 있다.

5.3. 분자론적 기구에 의한 다분산성 해석

다분산성을 해석하는 문제는 분자량 분포함수의

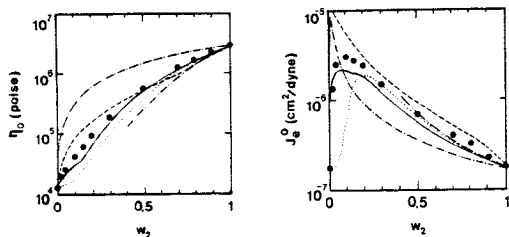


Fig. 8. Zero-shear viscosity η_0 and steady-state shear compliance, J_e^0 versus w_2 for a undiluted polybutadiene binary blend system ($M_1=39000$, $M_2=185000$). Symbols are from the data of Struglinski [215]. Curves are identified by some binary blending laws: (—) Kim and Chung [218]; (---) Doi and Edwards [17]; (----) Schausberger *et al.* [200]; (···) Kurata [202]; (· · · ·) Masuda *et al.* [201].

관점에서 해석하는 전형적인 방법[108, 109, 226]이 있는 반면에, DE의 관형모델이론에 기초하여 분자론적으로 다루는 방법에서는 위에서도 밝힌 바와 같이 서로 다른 길이를 가지는 주변사슬의 완화에 의한 관 제약 해제, 이로 인한 관의 재형성 및 관직경 팽창 등의 완화가구를 고려하는 연구가 중점적으로 행해지고 있다. 이에 대한 초기의 연구로는 사슬의 완화가 진행됨에 따라 사슬 주변의 관이 증가함을 수식화한 Marrucci[117, 118]의 다분산 모델을 들 수 있다. 그러나 이 이론은 실험치와의 비교에 있어서 정성적인 한계 및 정량적인 부정확성 때문에 Doi 등[227]의 일반화된 다분산 이론이 제시될 때까지 그 개선이 요구되었다.

이 이론에서는, 제약조건의 해제는 관의 재형성 뿐만 아니라 관직경의 팽창까지 유발시키는 것으로 가정하되 Marrucci[118] 이론에서와 달리 관직경 팽창은 혼합계에서만 고려하기로 하였다. 2성분 혼합계에 있어서 특히 관직경 팽창에 대해서는 $M_1^3 M_e^{-2} M_2$ 의 크기에 따라 관직경 팽창이 일어나지 않는 경우(no dilation ; ND), 관 팽창에 대한 제한이 없는 경우(free dilation, FD), 관의 팽창이 제한적으로 일어나는 경우(restricted dilation ; RD) 등으로 분류하여 전체적인 완화에 대한 확산계수 D_G 또는 최장 완화시간 T , (식 (21) 참조)의 분자량 의존성을 설명하였다:

$$\text{for ND}(M_1^3 M_e^{-2} M_2 > 1): D_G \propto M_2^{-2} \quad (36)$$

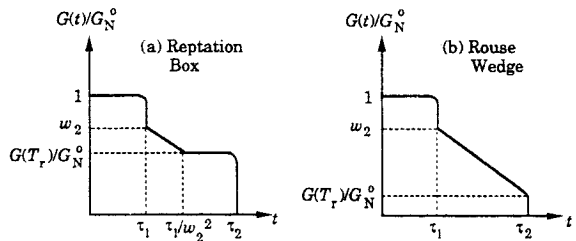


Fig. 9. Two types of relaxation modulus shape [227]: (a) reptation box type and (b) Rouse wedge-type.

$$\text{for FD}(1 > M_1^3 M_e^{-2} M_2 > w_2): D_G \propto M_2^{-2} M_1^{-3} \quad (37)$$

$$\text{for RD}(w_2 > M_1^3 M_e^{-2} M_2): D_G \propto w_2^{-1} M_2^{-2} \quad (38)$$

또한 이 2성분 혼합계에서 1-chain이 사동하는데 대한 완화시간 τ_1 은 그 순수성분의 사동시간 T_1 과 거의 같은 값으로 항상 일정한 반면 2-chain의 사동시간 τ_2 는 τ_1 이후에 관의 팽창이 일어나는데 영향을 받아 계속 변화한다. 따라서 τ_2 와 관 팽창정도 T_1/w_2^2 의 크기 비교에 따라 크게 두 가지 완화방식으로 구분할 수 있는데 이를 shear 완화탄성율에 대하여 묘사하면 Fig. 9와 같이 장시간 영역에서는 사동이 지배적인 box형(Fig. 9(a))과, 단시간 영역에서는 Rouse 운동이 지배적인 wedge형(Fig. 9(b))의 완화 형태가 일어난다. 그러나 이 이론은 다분히 정성적인 고찰을 위주로 하고 있으므로 실험치와의 정량적인 비교면에서는 미흡한 점이 많다고 할 수 있다.

정량적인 비교면에서 Rubinstein 등[228, 229]은 사동, 관 재형성 및 관의 길이 요동에 대한 효과를 포함시켜 Marrucci[118]의 이론을 발전시켰는데, 폴리부타디엔 2성분 혼합계를 기준으로 이전까지의 여러 이론과의 비교를 행하였다. 이들의 2성분 점탄성 이론에서는 모델사슬 자체가 사동 및 관 길이 요동에 의해서 관을 빠져나오는 완화과정과 주변사슬의 완화로 인해 모델사슬이 받는 영향을 각기 독립적으로 구성하여 완화탄성율을 계산하였다. 이 이론은 결과적으로 실험치에 가장 접근하는 성과를 나타내고 있지만 오히려 Cloizeaux[230, 231]의 이중사동(double reptation)모델로 흡수, 확정되어진

결과가 더욱 주목할 만 하다. 이중사동이란 두 고분자 사슬이 엮켜 있는 지점에서 응력은 각 사슬이 원래의 배향으로 존재하는 확률을 서로 곱한 확률에 비례한다는 개념이다. 즉 DE모델에서는

$$G(t) = G_0[w_1\mu_{c1}(t) + w_2\mu_{c2}(t)] = G_0m(t) \quad (39)$$

인데 반하여 이중사동모델에서는

$$G(t) = G_0[m(t)]^2 \quad (40)$$

로 나타난다. 여기에서의 $\mu_{c1}(t)$ 과 $\mu_{c2}(t)$ 는 각 사슬이 식 (4)에 대응되는 확률이다. 이 이중사동모델을 적용한 결과 폴리부타디엔 2성분 혼합계의 점탄성 결과와 비교하여 매우 우수한 일치성을 얻었으며, 또한 이를 이용하여 시간의존성 사동에 대한 확산방정식까지 구성[232], 엮킴의 수 N에 의존하는 점도식을 유도하고 3.4승 법칙도 만족시키는 결과를 얻은 바 있다.

이상과 같이 2성분 혼합계에 대한 분자론적 연구는 현재까지도 많은 연구그룹에 의해 행하여지고 있는 분야로서 위에서 소개한 내용 이외에도 주로 관형모델에 기초하는 완화현상에 대한 이론적 결과를 실험치에 비교하는 논문[233-247]들이 다수 보고되어 있다. 이들을 크게 정리하여 보면, 이론적인 고찰은 분자론적인 완화기구와 매개변수와의 상관관계를 정성적으로 고찰한 Doi 등[227]의 이론이 정립된 후 Viovy 등[237]에 의해 확정되어 정량적인 분석단계에 도달해 있으며 실험적인 면에서는 기존의 동적 shear flow 등의 유변학적 방법에서 발전하여 대형광학장치[242]까지 사용하는 단계에까지 이르고 있다.

6. 결 론

선형 고분자 용융체나 농축용액과 같은 고분자 농축계의 엮킴 현상으로 인한 유변학적 특성을 해석하는데 있어서 본 논문은 현재까지 가장 각광받고 있는 Doi와 Edwards의 관형모델이론과 이에 따르는 여러 가지 완화기구에 대하여 알아보았다. 또한 다른 이론적 모델과의 비교를 위하여 phase space kinetics에 바탕을 두고 있는 Curtiss-Bird 이론에 대하여도 설명하였으며 이에 연관되는 분자론적 개념의

발전방향을 논의하기도 하였다. 관형모델이론의 확장 혹은 일반화라는 입장에서 다분산 고분자 농축계에 있어서 이러한 관형모델이론에 기초한 연구에 대하여도 언급한 바 있다.

실제로 관형모델이론을 응용한 이론적 및 실험적 연구는 본 논문에서 소개하지 않은 많은 분야에서도 이루어지고 있는데, 예를 들면 분지형(branched) 고분자계, 강직성 rod로 구성되는 액정 고분자계, 생체 고분자의 전기영동법(electrophoresis)에의 응용, 고분자 희박용액이나 준희박용액에서의 확산조절과정(diffusion-controlled process) 등에 적용하는 연구들이 다수 보고되어 있다. 이러한 다양한 응용성은 고분자 사슬의 운동방식을 현상학적인 관점에서 가장 적절하게 표현한 때문이며 또한 지속적으로 이 모델에 대한 일반화를 추구해온 결과라고 생각된다.

References

1. A.S. Lodge, "Elastic Liquids", Academic Press, New York (1964).
2. W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
3. W.W. Graessley, in "Characterization of Materials in Research" (J.J. Burke and V. Weiss, ed.), Syracuse University Press, Syracuse, Chap. 15 (1975).
4. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., Wiley, New York (1980).
5. W.W. Graessley, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **18**, 7 (1983).
6. W.W. Graessley, "Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solution" in "Physical Properties of Polymers", Am. Chem. Soc., Washington D. C., Chap. 3 (1984).
7. T. Masuda, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **12**, 7 (1984).
8. W.W. Graessley, "Entanglement effects in polymer solutions" in "Polymers in Solution" (W.C. Forsman ed.), Plenum, New York, Chap. 3 (1986).
9. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952).
10. J.D. Ferry, R.F. Landel and M.L. Williams, *J. Appl. Phys.*, **26**, 359 (1955).
11. A.S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, **12**, 120 (1956).
12. H. Eyring, T. Ree and N. Harai, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **44**, 1213 (1958).
13. W.W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965).
14. B.J. Meister, *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 63 (1971).
15. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday*

- Trans. II*, **74**, 1789 (1978).
16. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1802 (1978).
 17. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1818 (1978).
 18. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1979).
 19. P.E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
 20. S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **91**, 513 (1967).
 21. S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).
 22. S.F. Edwards, *J. Phys.*, **A1**, 15 (1968).
 23. P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
 24. P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca (1979).
 25. H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag, Berlin (1983).
 26. M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, Oxford (1986).
 27. R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 1. Fluid Mechanics, 2nd ed., Wiley, New York (1987).
 28. R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 2. Kinetic Theory, 2nd ed., Wiley, New York (1987).
 29. R.G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworths, Boston (1988).
 30. P.G. de Gennes, *Nature* **282**, 367 (1979).
 31. P.G. de Gennes and L. Leger, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 49 (1982).
 32. W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982).
 33. K. Osaki and M. Doi, *Polym. Eng. Rev.*, **4**, 35 (1984).
 34. M. Tirrell, *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 523 (1984).
 35. D.S. Pearson, *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 439 (1987).
 36. G. Marrucci, "Molecular modeling of flows of concentrated polymers", in "Transport Phenomena in Polymeric Systems" (R.A. Mashelkar, A.S. Mujumdar and R. Kamal eds.), Ellis Horwood Lim., Chichester (1989).
 37. T.P. Lodge, N.A. Rotstein and S. Prager, *Adv. Chem. Phys.*, **79**, 1 (1990).
 38. C.F. Curtiss and R.B. Bird, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2016 (1981).
 39. C.F. Curtiss and R.B. Bird, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2026 (1981).
 40. R.B. Bird, H.H. Saab and C.F. Curtiss, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1102 (1982).
 41. R.B. Bird, H.H. Saab and C.F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4747 (1982).
 42. H.H. Saab, R.B. Bird and C.F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4758 (1982).
 43. X.J. Fan and R.B. Bird, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **15**, 341 (1984).
 44. J.D. Schieber, C.F. Curtiss and R.B. Bird, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 471 (1986).
 45. J.D. Schieber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4917 (1987).
 46. J.D. Schieber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4928 (1987).
 47. G.C. Berry and T.G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
 48. O. Kramer, V. Ty and J.D. Ferry, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **69**, 2216 (1972).
 49. S.F. Edwards and J.W.V. Grant, *J. Phys.*, **A6**, 1169 (1973).
 50. S.F. Edwards and J.W.V. Grant, *J. Phys.*, **A6**, 1186 (1973).
 51. A. Ziabicki, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 481 (1971).
 52. W.W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5143 (1971).
 53. D.R. Hansen, M.C. Williams and M. Shen, *Macromolecules*, **9**, 345 (1976).
 54. S.D. Hong, D.R. Hansen, M.C. Williams and M. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1869 (1977).
 55. D. Richter, A. Baumgärtner, K. Binder, B. Ewen and J.B. Hayter, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 109 (1981).
 56. A. Baumgärtner and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2994 (1981).
 57. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1005 (1980).
 58. B. Bernstein, E.A. Kearsley and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963).
 59. L.J. Zapas, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 525 (1966).
 60. B. Bernstein, *Rheol. Acta*, **12**, 295 (1973).
 61. K. Osaki, M. Fukuda and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 775 (1975).
 62. M. Fukuda, K. Osaki and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1563 (1975).
 63. K. Osaki, M. Fukuda, S. Ohta, B.S. Kim and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1577 (1975).
 64. K. Osaki, S. Ohta, M. Fukuda and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1701 (1976).
 65. W.V. Chang, R. Bloch and N.W. Tchoegl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 923 (1977).
 66. M.C. Phillips, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**,

- 109 (1977).
67. M.C. Phillips, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**, 123 (1977).
 68. M.H. Wagner, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **4**, 39 (1978).
 69. M.H. Wagner and S.E. Stephenson, *J. Rheol.*, **23**, 489 (1979).
 70. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1891 (1980).
 71. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2055 (1980).
 72. G. Marrucci and N. Grizzuti, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **21**, 319 (1986).
 73. G. Marrucci, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **21**, 329 (1986).
 74. M. Daoud and P.G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1971 (1979).
 75. W.W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 27 (1980).
 76. E.V. Menezes and W.W. Graessley, *Rheol. Acta*, **19**, 38 (1980).
 77. E.V. Menezes and W.W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1817 (1982).
 78. C.M. Vrentas and W.W. Graessley, *J. Rheol.*, **26**, 359 (1981).
 79. K. Osaki and M. Kurata, *Macromolecules*, **13**, 671 (1980).
 80. K. Osaki, S. Kimura and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 517 (1981).
 81. K. Osaki, S. Kimura, K. Nishizawa and M. Kurata, *Macromolecules* **14**, 455 (1981).
 82. K. Osaki, S. Kimura and M. Kurata, *J. Rheol.*, **25**, 549 (1981).
 83. K. Osaki and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 623 (1982).
 84. D.S. Pearson and W.E. Rochefort, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 83 (1982).
 85. E. Helfand and D.S. Pearson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1249 (1982).
 86. R.R. Rahalkar, *Rheol. Acta*, **29**, 88 (1990).
 87. M. Baumgaertel, A. Schausberger and H.H. Winter, *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990).
 88. M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **29**, 594 (1990).
 89. H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **21**, 388 (1982).
 90. P. Thirion, *Polym. Bull.*, **6**, 541 (1982).
 91. P. Thirion and J.F. Tassin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2097 (1983).
 92. J.F. Tassin, P. Thirion and L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2109 (1983).
 93. J.L. Viovy, L. Monnerie and P. Thirion, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2427 (1983).
 94. J.L. Viovy, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2423 (1985).
 95. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **17**, 2846 (1984).
 96. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **19**, 159 (1986).
 97. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **19**, 168 (1986).
 98. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **20**, 885 (1987).
 99. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **22**, 1437 (1989).
 100. Y.-H. Lin, *J. Rheol.*, **28**, 1 (1984).
 101. Y.-H. Lin, *J. Rheol.*, **29**, 605 (1985).
 102. Y.-H. Lin, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **23**, 163 (1987).
 103. K.M. Kim, M.S. Thesis, KAIST, Seoul (1988).
 104. B.R. Ryu, K.M. Kim and I.J. Chung, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, submittedd.
 105. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 265 (1981).
 106. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 667 (1983).
 107. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **20**, 3080 (1987).
 108. D.A. Bernard and J. Noolandi, *Macromolecules*, **15**, 1553 (1982).
 109. H. Wendel and J. Noolandi, *Macromolecules*, **15**, 1318 (1982).
 110. R.J. Needs, *Macromolecules*, **17**, 437 (1984).
 111. H. Sher and M.F. Shlesinger, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5922 (1986).
 112. G.H. Weiss, J.T. Bandler and M.F. Shlesinger, *Macromolecules*, **21**, 521 (1988).
 113. M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1946 (1987).
 114. R.H. Colby, L.J. Fetters and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
 115. P.G. De Gennes, *Macromolecules*, **9**, 587 (1976).
 116. P.G. De Gennes, *Macromolecules*, **9**, 594 (1976).
 117. G. Marrucci and J.J. Hermans, *Macromolecules*, **13**, 380 (1980).
 118. G. Marrucci, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 159 (1985).
 119. J.L. Viovy, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)*, **46**, 847 (1985).
 120. J. Klein, *Macromolecules*, **11**, 852 (1978).
 121. J. Klein, *Phil. Mag. A*, **43**, 771 (1981).
 122. R.A. Orwell and W.H. Stockmayer, *Adv. Chem. Phys.*, **15**, 305 (1969).
 123. P.F. Green, P.J. Mills, C.J. Palmstrøm, J.W. Mayer and E.J. Kramer, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2145 (1984).
 124. J. von Seggern, S. Klotz and H.-J. Cantow, *Macromolecules*, **24**, 3300 (1991).
 125. J. Klein, *Macromolecules*, **19**, 105 (1986).

126. C.F. Curtis, R.B. Bird and O. Hassager, *Adv. Chem. Phys.*, **35**, 31 (1976).
127. R.B. Bird, *J. Rheol.*, **26**, 277 (1982).
128. R.B. Bird and C.F. Curtiss, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **73**, 187 (1985).
129. R.B. Bird, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 364 (1985).
130. D.A. Bernard and J. Noolandi, *Macromolecules*, **16**, 1358 (1983).
131. J.D. Schieber and J.M. Wiest, *J. Rheol.*, **33**, 979 (1989).
132. J.D. Schieber, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, Madison (1989).
133. J.D. Schieber, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **36**, 205 (1990).
134. R.D. Wesson, T.C. Papanastasiou and J. O. Wilkes, *J. Rheol.*, **33**, 1047 (1989).
135. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6455 (1989).
136. H. C. Öttinger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **37**, 265 (1990).
137. F. Petruccione and P. Biller, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6327 (1990).
138. R.L. Ballman and R.H. Simon, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **2**, 3557 (1964).
139. D.P. Wyman, L.J. Elyash and W.J. Frazer, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 681 (1965).
140. R.A. Stratton, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 517 (1966).
141. W.W. Graessley, R.L. Hazelton and L.R. Lindeman, *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 267 (1967).
142. E. Ashare, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 535 (1968).
143. W.W. Graessley and L. Segal, *Macromolecules*, **2**, 49 (1969).
144. W.W. Prest, Jr., *J. Polym. Sci. Part A-2*, **8**, 1897 (1970).
145. W.W. Graessley, S.D. Glasscock and R.L. Crawley, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 519 (1970).
146. P.A. Rudin and K.K. Chee, *Macromolecules*, **6**, 613 (1973).
147. R.C. Penwell, W.W. Graessley and A. Kovacs, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 141 (1974).
148. K. Osaki, Y. Einaga, N. Yamada and M. Kurata, *Polym. J.*, **6**, 72 (1974).
149. W.W. Graessley, W.S. Park and R.L. Crawley, *Rheol. Acta*, **16**, 291 (1977).
150. H.W. Gao, S. Ramachandran and E.B. Christensen, *J. Rheol.*, **25**, 213 (1981).
151. K. Yasuda, R.C. Armstrong and R.E. Cohen, *Rheol. Acta*, **20**, 163 (1981).
152. S. Onogi, T. Masuda and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
153. R.J.J. Jongschaap, Proceedings of the 2nd Conf. of European Rheologists (H. Giesekus and M. F. Hibberd Eds.), *Supp. Rheol. Acta*, **99** (1988).
154. B.J. Geurts and R.J.J. Jongschaap, *J. Rheol.*, **32**, 353 (1988).
155. B.J. Geurts, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **28**, 319 (1988).
156. B.J. Geurts, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **31**, 27 (1989).
157. J.M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 926 (1982).
158. J.M. Deutsch and T.L. Madden, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3252 (1989).
159. A. Kolinski, J. Skolnick and R. Yaris, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1567 (1987).
160. W. Hess, *Macromolecules*, **21**, 2620 (1988).
161. A.N. Semenov, *Physica A*, **171**, 517 (1991).
162. M.F. Herman, *J. Non-Cryst. Solids*, **131/133**, 715 (1991).
163. B.J. Meister, *Macromolecules*, **22**, 3166 (1989).
164. J. Rieger, *Polym. Bull.*, **18**, 343 (1987).
165. J. Rieger, *Macromolecules*, **22**, 4540 (1989).
166. T.A. Vilgis, *Polym. Bull.*, **19**, 615 (1988).
167. T.A. Kavassalis and J. Noolandi, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2674 (1987).
168. T.A. Kavassalis and J. Noolandi, *Macromolecules*, **21**, 2869 (1988).
169. T.A. Kavassalis and J. Noolandi, *Macromolecules*, **22**, 2709 (1989).
170. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3892 (1988).
171. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3912 (1988).
172. K. Iwata and S.F. Edwards, *Macromolecules*, **21**, 2901 (1988).
173. K. Iwata and S.F. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4567 (1989).
174. K. Ninomiya, *J. Colloid Sci.*, **14**, 49 (1959).
175. K. Ninomiya, *J. Colloid Sci.*, **17**, 759 (1962).
176. K. Ninomiya and J.D. Ferry, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr.*, **3**, 1 (1962).
177. K. Ninomiya and J.D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **18**, 421 (1963).
178. K. Ninomiya, J.D. Ferry and Y. Oyanagi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2297 (1963).
179. M. Horio, T. Fujii and S. Onogi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 778 (1964).
180. S. Onogi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **87**, 1245 (1966).
181. S. Onogi, H. Kato, S. Ueki and T. Ibaragi, *J. Polym. Sci., Part C*, **15**, 481 (1966).

182. S. Onogi, T. Masuda and T. Ibaragi, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **222**, 110 (1968).
183. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue and S. Onogi, *Macromolecules*, **3**, 116 (1970).
184. S. Onogi, T. Masuda, N. Toda and K. Koga, *Polym. J.*, **1**, 542 (1970).
185. D.C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga and S. Onogi, *Polym. J.*, **1**, 563 (1970).
186. K. Murakami, K. Ono, K. Shina, T. Ueno and M. Matsuo, *Polym. J.*, **2**, 698 (1971).
187. S. Onogi, T. Masuda, I. Shiga and F.M. Costaschuk, *Appl. Polym. Symp.*, **20**, 37 (1973).
188. T. Masuda, M. Takahashi and S. Onogi, *Appl. Polym. Symp.*, **20**, 49 (1973).
189. G. Akovali, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 875 (1967).
190. W.M. Prest, Jr. and R.S. Porter, *Polym. J.*, **4**, 154 (1973).
191. W.M. Prest, Jr., *Polym. J.*, **4**, 163 (1973).
192. N.J. Mills, *Eur. Polym. J.*, **5**, 675 (1969).
193. N.J. Mills and A. Nevin, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 267 (1971).
194. M. Kurata, K. Osaki, Y. Einaga and T. Sugie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 849 (1974).
195. E.M. Friedman and R.S. Porter, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 493 (1975).
196. J.P. Montfort, *Polymer*, **17**, 1054 (1976).
197. J.P. Montfort, G. Marin, J. Arman and Ph. Monge, *Polymer*, **19**, 277 (1978).
198. S.J. Orbon and D.J. Plazek, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1871 (1979).
199. W.W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1942 (1967).
200. A. Schausberger, G. Schindlauer and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **22**, 550 (1983).
201. T. Masuda, S. Yoshimatsu, M. Takahashi and S. Onogi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **32**, 2365 (1983).
202. M. Kurata, *Macromolecules*, **17**, 895 (1984).
203. H. Watanabe and T. Kotaka, *Macromolecules*, **17**, 2316 (1984).
204. H. Watanabe, T. Sakamoto and T. Kotaka, *Macromolecules*, **18**, 1008 (1985).
205. H. Watanabe, T. Sakamoto and T. Kotaka, *Macromolecules*, **18**, 1436 (1985).
206. H. Watanabe and T. Kotaka, *Macromolecules*, **20**, 530 (1987).
207. H. Watanabe and T. Kotaka, *Macromolecules*, **20**, 535 (1987).
208. B.H. Bersted, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2061 (1986).
209. Y.H. Zang, R. Muller and D. Froelich, *Polymer*, **28**, 1577 (1987).
210. Y.H. Zang, R. Muller and D. Froelich, *Polymer*, **29**, 646 (1988).
211. J.P. Montfort, G. Marin and Ph. Monge, *Macromolecules*, **17**, 1551 (1984).
212. J.P. Montfort, G. Marin and Ph. Monge, *Macromolecules*, **19**, 1979 (1986).
213. M.J. Struglinski and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **18**, 2630 (1985).
214. W.W. Graessley and M.J. Struglinki, *Macromolecules*, **19**, 1754 (1986).
215. M.J. Struglinski, "Viscoelastic effects of polydispersity studies with mixtures of different chain architectures", Ph. D. Thesis, Northwestern Univ., Evanston (1984).
216. H.Y. Kim and I.J. Chung, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2039 (1987).
217. H.Y. Kim and I.J. Chung, *Polymer (Korea)*, **11**, 34 (1987).
218. H.Y. Kim, "Effects of molecular weight distribution on the viscoelastic properties of entangled linear polymers", Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul (1987).
219. S.J. Yoon, K.M. Kim, S.I. Woo and I.J. Chung, *Korean J. Chem. Eng.*, **5**, 101 (1988).
220. H.Y. Kim, K.S. Choi and I.J. Chung, *Polymer (Korea)*, **13**, 392 (1989).
221. K.S. Choi, I.J. Chung and H.Y. Kim, *Macromolecules*, **21**, 3171 (1988).
222. K.S. Choi, "Effect of chain structure on the dynamics and rheological properties of macromolecules", Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul (1989).
223. K.S. Choi and I.J. Chung, *Korean J. Chem. Eng.*, **6**, 206 (1989).
224. K.S. Choi, H.Y. Kim and I.J. Chung, *Korean J. Rheol.*, **2(2)**, 45 (1990).
225. S.B. Kim, K.M. Kim and I.J. Chung, *Korean J. Rheol.*, **3**, 166 (1992).
226. D.A. Bernard and J. Noolandi, *Macromolecules*, **16**, 548 (1983).
227. M. Doi, W.W. Graessley, E. Helfand and D.S. Pearson, *Macromolecules* **20**, 1990 (1987).
228. M. Rubinstein, E. Helfand and D.S. Pearson, *Macromolecules*, **20**, 822 (1987).
229. M. Rubinstein and R.B. Colby, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5291 (1988).
230. J. des Cloizeaux, *Europhys. Lett.*, **5**, 437 (1988).
231. J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **23**, 3992 (1990).
232. J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **23**, 4678 (1990).

233. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **22**, 3075 (1989).
 234. Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **22**, 3080 (1989).
 235. H. Watanabe and M. Tirrell, *Macromolecules*, **22**, 927 (1989).
 236. H. Watanabe, M. Yamazaki, H. Yoshida and T. Kotaka, *Macromolecules*, **24**, 5573 (1991).
 237. J.L. Viovy, M. Rubinstein and R.H. Colby, *Macromolecules*, **24**, 3587 (1991).
 238. H. Knoglinger, A. Schausberger and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **26**, 460 (1987).
 239. H. Knoglinger, A. Schausberger and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **26**, 468 (1987).
 240. G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, S. Liedauer, A. Schausberger, W. Stadlbauer and G. Schindlauer, *J. Rheol.*, **33**, 805 (1989).
 241. E.A. Jordan, R.C. Ball, A.M. Donald, L.J. Fetters, R.L. Jones and J. Klein, *Macromolecules*, **21**, 235 (1988).
 242. J. Roovers, *Polymer*, **30**, 2174 (1989).
 243. J.A. Kornfield, G.G. Fuller and D.S. Pearson, *Macromolecules*, **22**, 1334 (1989).
 244. J.F. Tassin, A. Baschwitz, J. Moise and L. Monnerie, *Macromolecules*, **23**, 1879 (1990).
 245. Y. Lanfray and G. Marin, *Rheol. Acta*, **29**, 390 (1990).
 246. C. Tsenoglou, *Macromolecules*, **24**, 1762 (1991).
 247. P.F. Green, *Macromolecules*, **24**, 3373 (1991).

저자약력

정인재

1968 한양대학교 화학공학과(학사)
 1972 Tennessee Tech. Univ. 화학공학과(석사)
 1976 Univ. of Tennessee 화학공학과(박사)
 1985~1986 Univ. of Akron 방문교수
 1977~현재 KAIST 화학공학과 교수

김광만

1985 연세대학교 화학공학과(학사)
 1988 KAIST 화학공학과(석사)
 1988~1991 산업과학기술연구소 연구원
 현재 KAIST 화학공학과 박사과정