

<연구논문>

묽은 고분자 용액의 거동에 대한 Hydrodynamic Interaction의 영향

윤석현 · 안경현* · 이승종**

서울대학교 공과대학 화학공학과, *위스콘신대학교 화학공학과
(1992년 11월 7일 접수)

The Effect of Hydrodynamic Interaction on the Dynamics of Dilute Polymer Solution

Seok Hyun Yoon, Kyung Hyun Ahn* and Seung Jong Lee**

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
*Dept. of Chemical Engineering, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, U.S.A.
(Received November 7, 1992)

요 약

묽은 고분자 용액의 유변학적 거동을 elastic dumbbell 모델을 사용하여 연구하면서 hydrodynamic interaction(H.I.) 효과를 주로 살펴보았다. 먼저, consistent averaging 방법을 사용하면서, Oseen tensor와 Rotne-Prager-Yamakawa(R-P-Y) tensor를 H.I. tensor로 각각 사용하여 그 차이를 비교하였으며, Oseen tensor를 사용하는 경우, Öttinger의 알고리즘과 Ahn과 Lee의 알고리즘을 비교하였다. 또 H.I. tensor를 처리하는 방법으로 consistent averaging 방법과 Gaussian approximation 방법의 차이에 대하여도 살펴보았다. Ahn과 Lee의 알고리즘이 Öttinger의 알고리즘보다 훨씬 빠른 계산시간을 보여주었으며, Gaussian approximation 방법을 사용하는 경우 consistent averaging 방법과 달리 second normal stress coefficient가 음의 값을 보이므로 더 합리적인 방법으로 생각된다.

Abstract—Hydrodynamic interaction (H.I.) effects in the dynamics of dilute polymer solutions were investigated using an elastic dumbbell model. Model predictions obtained by the consistent averaging method were compared in the cases of using Oseen tensor and Rotne-Prager-Yamakawa (R-P-Y) tensor as H.I. tensor, and the Ahn and Lee's algorithm was compared to the Öttinger's algorithm in the case of using Oseen tensor. The consistent averaging method and Gaussian approximation were compared to show that Gaussian approximation method were reasonable in predicting the negative second normal stress coefficient.

1. 서 론

묽은 고분자 용액의 유변 물성을 이론적으로 연구하는 경우, 고분자 사슬은 주로 bead-spring chain 모델 또는 bead-rod chain 모델로 표시하여 왔다. 그 중에서도 특히, 그 수학적 편의함 때문에 몇

**To whom all the correspondence should be addressed

가지 단점에도 불구하고, bead-spring chain 모델의 가장 간단한 경우인 elastic dumbbell 모델을 이용하여 많은 연구가 행해져 왔다. 고분자 사슬이 용매 속에서 운동할 때, 어떤 분자내의 한 bead가 friction force에 의해 주위의 용매를 교란하게 되고, 그 결과 같은 분자내의 다른 bead가 속도장의 변화를 겪게 되는데 이러한 상호작용을 hydrodynamic interaction(H.I.)이라고 한다.

지배방정식 중에서 H.I.의 효과는 H.I. tensor에 의해 나타내어지는데, H.I. tensor로는 Kirkwood와 Riseman[1]에 의해 제안된 Oseen tensor가 주로 사용되어져 왔다. 그러나, Oseen tensor는 bead의 부피를 무시하며 bead를 point force source로 고려하므로, 여러가지 물리적으로 불합리한 singularity를 나타내게 된다. 이러한 singularity를 피하기 위하여 Rotne-Prager[2]와 Yamakawa[3]는 bead의 부피를 고려한 Rotne-Prager-Yamakawa tensor(R-P-Y tensor)의 사용을 제시하였다.

이와같이 H.I. tensor에 의하여 H.I. 효과를 고려하면서 고분자 용액의 유변학적 material function을 계산하는데는 다음 몇가지 방법들이 사용되어 왔다. Zimm[4]은 equilibrium-averaged H.I. tensor를 사용하여 전단속도에 관계없이 일정한 material function을 얻었으며, Öttinger[5-8]는 consistently averaged H.I. tensor를 사용하여 유변학적 material function들이 shear thinning 현상을 나타냄을 보인 바 있다. 한편, Fixman[9-10]은 boson operator를 사용하여 각 deformation rate에서 average된 H.I. tensor를 사용함으로써 전단속도에 의존하는 점도 함수를 얻은 바 있으며, Ahn과 Lee[11]는 Fixman의 algorithm을 수정하여 consistent averaging에 의해 H.I. 효과를 고려하였다. 또 Haro와 Rubi[12]는 R-P-Y tensor를 사용하면서 consistent averaging 방법에 의해 H.I.를 고려하였다. 그런데, consistent averaging 방법은 모든 configuration에 대하여 평균된 H.I. tensor를 사용하기 때문에 H.I. tensor의 configuration 의존성을 고려할 수 없다. 따라서, 실험적으로 음의 값이 기대되는 second normal stress coefficient(ψ_2)가 양의 값을 나타내는 단점을 지니고 있다. 이에 대해 Wedgewood[13]는 Gaussian approximation을 사용하여 H.I. tensor의 configuration 의존성을 부분적으로 고려함으로써 ψ_2 가 음의 값을 가짐을 보였으며, Zylka와 Öttinger[14]는 R-P-Y tensor를 사용하면서 Gaussian approximation에 의해 H.I. 효과를 고려하였으나 적분과정에서 사용된 가정에 일부 문제점이 있었다.

본 연구에서는 먼저 consistent averaging 방법을 사용하면서 Oseen tensor와 R-P-Y tensor를 H.I. tensor로 각각 사용하는 경우 그 차이를 비교하였다. 또 Oseen tensor와 consistent averaging 방법을

사용하면서 Öttinger의 algorithm과 Ahn과 Lee의 algorithm을 비교하였으며, 마지막으로는 consistent averaging 방법과 Gaussian approximation의 차이를 비교하였다.

2. 이 론

2.1. Diffusion equation

Elastic dumbbell 모델에 의하여 고분자 사슬을 표시할 때 한 고분자 사슬은 1개의 massless spring으로 연결된 두개의 bead로 나타내어진다. 이때 dumbbell의 configuration을 나타내는 configuration 분포함수, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 는 다음의 diffusion equation에 의해 결정된다.

$$\partial\Psi/\partial t + \partial/\partial\mathbf{r}_i \cdot \{[\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i]\Psi - \mathbf{D}[kT\nabla\Psi + \Psi\nabla S]\} = 0, \quad i=1, 2 \quad (1)$$

여기서 \mathbf{r}_i 는 i 번째 bead의 position vector이며, ∇ 는 gradient operator를 나타낸다. $\boldsymbol{\kappa}$ 는 $(\nabla\mathbf{v})^T$ 로 정의되는 rate of strain tensor를 나타내며, S 는 두 bead 사이의 spring potential을 나타낸다. 또는 \mathbf{D} 는 다음과 같이 정의되는 square matrix인데,

$$\mathbf{D} = \zeta^{-1}\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2)$$

\mathbf{r}_{ij} 는 $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 로 정의되며, $\boldsymbol{\delta}$ 는 unit tensor를 나타내고 ζ 는 bead의 friction coefficient를 나타내며 $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{r}_{ij})$ 는 hydrodynamic interaction tensor를 나타낸다.

한편 elastic dumbbell에 대하여 $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 는 두 bead의 connector vector \mathbf{Q} 를 나타내므로 식 (1)에 의하여 dumbbell의 internal configuration이 \mathbf{Q} 와 $\mathbf{Q} + d\mathbf{Q}$ 사이의 분포를 가질 확률은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\partial\Psi/\partial t = - \{ \partial/\partial\mathbf{Q} \cdot [(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{Q})\Psi - (\boldsymbol{\delta} - \zeta\boldsymbol{\Omega}) \cdot ((2kT/\zeta)\partial\Psi/\partial\mathbf{Q} + (2H/\zeta)\mathbf{Q}\Psi)] \} \quad (3)$$

여기서 H 는 두 bead를 연결하는 spring의 spring constant를 나타내며 k 는 Boltzman 상수를 나타내고 T 는 절대온도를 나타내며, H.I. tensor $\boldsymbol{\Omega}$ 로는 다음과 같은 Oseen tensor가 주로 사용되고 있다.

$$\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{Q}) = (\boldsymbol{\delta} + \mathbf{Q}\mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|^3)/(8\pi\eta_s|\mathbf{Q}|) \quad (4)$$

식 (4)에서 η_s 는 용매의 점도를 나타낸다. 그런데,

식 (4)는 $\mathbf{Q}=0$ 의 분포를 가질 때 $\delta-\zeta\Omega$ 로 정의되는 diffusion tensor가 무한대의 값을 가지게 된다. 이러한 singularity를 피하기 위하여 Rotne과 Prager [2]와 Yamakawa[3]는 다음과 같은 Rotne-Prager-Yamakawa tensor를 제시하였다.

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{Q}) = & (\delta + \mathbf{Q}\mathbf{Q})/|\mathbf{Q}|^2 / (8\pi\eta_s|\mathbf{Q}|) \\ & + a^2(\delta - 3\mathbf{Q}\mathbf{Q})/|\mathbf{Q}|^2 / (12\pi\eta_s|\mathbf{Q}|^3) \\ & \mathbf{Q} \geq 2a \\ & (1/(16\pi\eta_s a))(8/3 - 3|\mathbf{Q}|/4a)\delta \\ & + \mathbf{Q}\mathbf{Q}/(64\pi\eta_s a^2|\mathbf{Q}|) \\ & \mathbf{Q} \leq 2a \\ a = & (\pi kT/H)^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 a 는 bead의 반지름을 나타내며, 식 (5)는 모든 configuration에 대해 positive definite한 Ω 값을 가지게 된다.

2.2. Öttinger's algorithm

식 (3)은 \mathbf{Q} 에 대해 비선형방정식인데, Öttinger는 steady homogeneous flow에서 consistently averaged된 Ω 값을 사용함으로써 이 식을 선형화하였다. 이때 tensor \mathbf{A} 를 아래 식 (6)과 같이 정의하면 식 (3)의 해는 확률이론으로부터 식 (7)과 같이 됨을 알 수 있다.

$$\mathbf{A} = (\delta - \langle \zeta\Omega \rangle) / (2\lambda_H) \quad (6)$$

$$\Psi(\mathbf{Q}) = [(2\pi)^3 \det \sigma]^{-1/2} \exp(-0.5(\sigma : \mathbf{Q}\mathbf{Q})) \quad (7)$$

식 (6)에서 λ_H 는 $\zeta/4H$ 로 정의되며 σ 는 다음 식 (8)과 같이 정의되고 식 (9)에 의해 결정된다.

$$\sigma = \int \mathbf{Q}\mathbf{Q}\Psi(\mathbf{Q})d\mathbf{Q} = \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle \quad (8)$$

$$\mathbf{A}[\sigma - (kT/H)\delta] + [\sigma - (kT/H)\delta]\mathbf{A} = \kappa \cdot \sigma + \sigma \cdot \kappa^T \quad (9)$$

한편 simple shear flow에서 tensor σ 와 \mathbf{A} 는 식 (10)과 같이 나타내어지며, $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ 와 $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ 사이에는 식 (11), 식 (12)와 같은 관계가 성립한다.

$$\sigma = kT/H \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_0 & 0 \\ \sigma_0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \delta - \langle \zeta\Omega \rangle = \begin{bmatrix} \alpha_1 & -\alpha_0 & 0 \\ -\alpha_0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sigma_0 = & \alpha_1 g f / \text{den}, \quad \sigma_1 = 1 + g(\alpha_0 + f) f / \text{den}, \\ \sigma_2 = & 1 + \alpha_0(1 - g) f / \text{den} \end{aligned} \quad (11)$$

$$f = 2\lambda_H \dot{\gamma}, \quad g = \alpha_2 / (\alpha_1 + \alpha_2), \quad \text{den} = \alpha_1 \alpha_2 - \alpha_0^2 - \alpha_0 f \quad (12)$$

위에서 $\dot{\gamma}$ 는 전단속도를 나타내며 stress에 대한 polymer의 contribution은 $\tau_p = -nH\langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle + nkT\delta$ 와 같이 나타내어진다. 이때 n 은 단위 부피당의 고분자 사슬의 수를 나타낸다.

2.2.1. Oseen tensor

식 (6)과 (9)에 의해, tensor σ 를 구하고 유변학적 material function을 계산하기 위해서는 적절한 H.I. tensor를 평균하는 것이 필요하다. 먼저 H.I. tensor로 식 (4)에서 정의된 Oseen tensor를 사용하여 식 (6)의 $\langle \zeta\Omega \rangle$ 를 ($\mathbf{Q}, \theta, \varphi$)에 대해 적분하면 각 성분은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \langle 1/|\mathbf{Q}|(1+x^2/|\mathbf{Q}|^2) \rangle = & 2J(H/kT)^{1/2} \\ & \int \{ [\cos^2\varphi + \beta(\varphi)]g(\beta(\varphi)) - \cos^2\varphi \} / \beta(\varphi) d\varphi \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \langle 1/|\mathbf{Q}|(1+y^2/|\mathbf{Q}|^2) \rangle = & 2J(H/kT)^{1/2} \\ & \int \{ [\sin^2\varphi + \beta(\varphi)]g(\beta(\varphi)) - \sin^2\varphi \} / \beta(\varphi) d\varphi \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \langle xy/|\mathbf{Q}|^3 \rangle = & 2J(H/kT)^{1/2} \\ & \int \sin\varphi \cos\varphi \{ g(\beta(\varphi)) - 1 \} / \beta(\varphi) d\varphi \end{aligned} \quad (15)$$

여기서,

$$J = [(2\pi)^3 \det \sigma^*]^{-1/2} \quad (16)$$

$$\sigma^* = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_0 \\ \sigma_0 & \sigma_2 \end{bmatrix} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \beta(\varphi) = & 1 - (\cos\varphi \sin\varphi) \sigma^{-1} (\cos\varphi \sin\varphi)^T, \\ g(z) = & f(z/(1-z))/(1-z) \end{aligned} \quad (18)$$

$$f(z) = \begin{cases} z^{-1/2} \arctan(z^{1/2}) & \text{for } 0 < z \\ 1/2 |z|^{-1/2} \ln((1+|z|^{1/2})/(1-|z|^{1/2})) & \text{for } -1 < z < 0 \end{cases} \quad (19)$$

이다.

2.2.2. Rotne-Prager-Yamakawa tensor

한편 식 (5)에 의해 정의된 Rotne-Prager-Yama-

kawa tensor를 사용하면 bead의 유한한 부피를 고려할 수 있다. 이때 주의해야 할 점은, R-P-Y tensor는 bead의 유한한 부피를 고려하므로, connector vector \mathbf{Q} 가 r 방향에 대하여 $0 \sim \infty$ 의 분포를 가지는 것이 아니라 $2a \sim \infty$ 의 분포를 가지게 된다는 것이다. 따라서 확률 분포함수 $\Psi(\mathbf{Q}, t)$ 는 $2a \sim \infty$ 의 분포를 가지게 되며, 평형 상태에서의 확률 분포함수 $\Psi_{eq}(\mathbf{Q})$ 를 $2a \sim \infty$ 까지 적분한 값으로 다시 normalize해야 한다. 이와같이 하면 다음과 같은 식을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \langle \zeta \Omega \rangle &= 3(\pi)^{1/2} h^* J / (4Z) \iint (\alpha^{-1} : \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2)^{-1} \exp \\ &(-2K^2 \alpha^{-1} : \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) (\delta + \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) S d\theta d\phi \\ &+ (\pi)^{1/2} h^* J K^2 / (2Z) \iiint \exp(-(\alpha^{-1} : \mathbf{Q}\mathbf{Q} / \\ &|\mathbf{Q}|^2) / 2y^2) / y (\delta - 3\mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) S d\theta d\phi dy \end{aligned} \quad (20)$$

여기서,

$$\begin{aligned} J &= [(2\pi)^3 \text{deta}]^{-1/2}, \quad K = (\pi)^{1/2} h^*, \\ Z &= \int \Psi_{eq}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \quad (2a \sim \infty) \end{aligned} \quad (21)$$

가 되며 위의 식에서 h^* 는 hydrodynamic interaction parameter를 나타내고 다음과 같이 정의된다.

$$h^* = \frac{\zeta}{\eta_s} \left[\frac{H}{36\pi^3 kT} \right]^{1/2} \quad (22)$$

또 무차원 tensor α 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = (H/kT) \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_0 & 0 \\ \sigma_0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (23)$$

2.2.3. Gaussian approximation

Consistent averaging 방법에 의해 averaged된 H. I. tensor를 사용할 경우, 전단속도에 의존하는 material function을 얻을 수 있다. 그러나 ψ_2 가 0보다 큰 값을 가지게 되는데, 이는 실험적으로 관찰되는 음의 ψ_2 와 비교하여 타당하지 않다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 Wedgewood는 Oseen tensor에 대하여 Gaussian approximation을 사용함으로써 H. I. tensor의 configuration 의존성을 고려하였고, 그 결과 ψ_2 는 음의 값을 나타내었다. 식 (3)에 dyadic product $\mathbf{Q}\mathbf{Q}$ 를 곱하여 전체 configuration에 대하여

적분하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \lambda_H \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_{(1)} &= \lambda_H \alpha_{(1)} = \delta - \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle 1/|\mathbf{Q}| (\delta + \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) \rangle - 2 \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}| \rangle \} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle = \alpha = [(2\pi)^3 \text{deta}]^{-1/2} \int \mathbf{Q}\mathbf{Q} \exp(-1/2\alpha^{-1} : \mathbf{Q}\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \quad (25)$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (26)$$

위의 식 (24)에서 $\langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_{(1)}$ 은 convected time derivative를 나타낸다. 한편 식 (24)에는 \mathbf{Q} 의 second moment 외에 $\langle 1/|\mathbf{Q}|$ 와 같은 다른 moment들도 존재하게 되는데 $\langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_{(1)}$ 에 대한 정확한 식을 얻기 위해서는 $\langle 1/|\mathbf{Q}| \rangle_{(1)}$ 에 대한 식의 전개가 필요하며 결과적으로 무한의 과정이 필요하게 된다. 따라서 가정이 필요하며, 이때 식 (24)에 나타나는 모든 분포가 Gaussian 분포를 가진다는 가정을 Gaussian approximation이라고 한다. Gaussian approximation을 사용하면 식 (24)가 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \lambda_H \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_{(1)}^G &= \lambda_H \alpha_{(1)}^G = \delta - \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle^G - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle 1/|\mathbf{Q}| (\delta + \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) \rangle^G - 2 \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}| \rangle^G \} \end{aligned} \quad (25)$$

이때 윗 첨자 G는 Gaussian approximation을 나타내며 식 (27)을 component에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \lambda_H d\alpha_{xx} / dt &= 2\beta\alpha_{xy} + 1 - \alpha_{xx} - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle 1/|\mathbf{Q}| (1 + x^2 / |\mathbf{Q}|^2) \rangle^G - 2 \langle x^2 / |\mathbf{Q}| \rangle^G \} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \lambda_H d\alpha_{yy} / dt &= 1 - \alpha_{yy} - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle 1/|\mathbf{Q}| (1 + y^2 / |\mathbf{Q}|^2) \rangle^G - 2 \langle y^2 / |\mathbf{Q}| \rangle^G \} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \lambda_H d\alpha_{zz} / dt &= 1 - \alpha_{zz} - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle 1/|\mathbf{Q}| (1 + z^2 / |\mathbf{Q}|^2) \rangle^G - 2 \langle z^2 / |\mathbf{Q}| \rangle^G \} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \lambda_H d\alpha_{xy} / dt &= \beta\alpha_{yy} - \alpha_{xy} - (3(\pi)^{1/2} h^* / 4) \\ &\{ \langle xy / |\mathbf{Q}|^3 \rangle^G - 2 \langle xy / |\mathbf{Q}| \rangle^G \} \end{aligned} \quad (31)$$

한편, bead의 유한한 부피를 고려할 경우에는 H.I. tensor로 R-P-Y tensor를 사용해야 한다. R-P-Y tensor를 사용하면서 Gaussian approximation을 사용하게 되면 second moment equation이 다음과 같이

된다.

$$\lambda_H \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_{(1)}^G = \delta - \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle_G - Z^{-1} \langle \zeta \Omega \rangle^G + 3(\pi)^{1/2} h^* / (2Z) \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}| \rangle^G - (\pi)^{1/2} h^* K^2 Z^{-1} \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^3 \rangle^G \quad (32)$$

$$\langle \zeta \Omega \rangle^G = 3(\pi)^{1/2} h^* / 4 \langle 1 / |\mathbf{Q}| (\delta + \mathbf{Q}\mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|^2) \rangle^G + (\pi)^{1/2} h^* K^2 / 2 \langle 1 / |\mathbf{Q}|^3 (\delta - 3\mathbf{u}\mathbf{u}) \rangle^G \quad (33)$$

식 (32)에서 Z는 식 (21)에 의하여 정의된 normalization factor이며 \mathbf{u} 는 connector vector \mathbf{Q} 방향으로의 단위 vector를 나타낸다.

2.3. Ahn & Lee's algorithm

Fixman은 Boson operator를 사용하여 consistent averaging에 의해 H.I.와 excluded volume(E.V.) 효과를 고려하였고, Ahn과 Lee는 Fixman의 algorithm을 수정하여 bead-spring chain model에 대하여 H.I. 및 E.V. 효과 그리고 nonlinear spring(N.S.) 효과를 동시에 고려하였다. 여기서는 Ahn과 Lee의 algorithm을 이용하여 elastic dumbbell에 대하여 H. I. 효과만을 고려해보고자 한다.

Dumbbell의 두 bead에 대해 식 (1)과 같은 diffusion equation을 생각할 수 있다. 이때, Ψ^0 를 평형 상태의 분포함수라고 하면, 이는 intersegmental potential S^0 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Psi^0 \propto \exp(-S^0/kT) \quad (34)$$

또 비평형상태에서의 분포함수 Ψ 는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\Psi = \Psi^0 \rho \quad (35)$$

식 (35)에서 ρ 는 정규화된 분포함수를 나타내며 식 (35)를 식 (1)에 대입하면

$$\partial \rho / \partial t + (L^a + L^b) \rho = 0 \quad (36)$$

$$L^a = -kT [\nabla^T - (\nabla^T S^0 / kT)] \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla \quad (37)$$

$$L^b = [\nabla^T - (\nabla^T S^0 / kT)] \cdot \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} \quad (38)$$

한편 intersegmental potential S^0 는 다음과 같이 정의된다.

$$S^0 = (3kT/2a_0^2) \mathbf{r}^T \mathbf{A} \mathbf{r} \quad (39)$$

여기서 a_0 는 dumbbell의 평형상태에서의 end-to-end distance이고 \mathbf{A} 는 다음과 같이 정의되는 matrix이다.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (40)$$

한편 matrix \mathbf{A} 를 diagonalize하면 전체 미분 방정식들을 decoupled된 방정식들로 바꿀 수 있다. 이때 matrix \mathbf{A} 는 다음과 같은 normal coordinate transformation에 의해 diagonalize된다.

$$\mathbf{r}_i = \sum_p P_{ip} \mathbf{q}_p \quad p=0, 1, i=1, 2 \quad (41)$$

그러나 $P=0$ 는 dumbbell의 center of mass의 운동을 나타내는 normal mode이므로 chain의 internal configuration에 무관하며 무시될 수 있다. 따라서

$$\mathbf{r}_i = P_i \mathbf{q}_i, \quad i=1,2 \quad P_i = \cos[(i-1/2)\pi/2] \quad (42)$$

가 성립하며 식 (42)의 normal coordinate에 의해 식 (39)는 다음과 같게 된다.

$$S^0 = kT \alpha^2 |\mathbf{q}_1|^2 = kT \alpha^2 |\mathbf{q}|^2 \quad (43)$$

여기서 $\alpha^2 = 6 \sin^2(\pi/4) / a_0^2$ 이 되며 L^a 와 L^b 는 다음과 같이 표현된다.

$$L^a = -kT (\partial / \partial \mathbf{q} - 2\alpha^2 \mathbf{q}) \cdot \mathbf{F} \cdot \partial / \partial \mathbf{q} \quad (44)$$

$$L^b = (\partial / \partial \mathbf{q} - 2\alpha^2 \mathbf{q}) \cdot \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{q} \quad (45)$$

$$\mathbf{F} = \sum_i \sum_j P_i P_j \mathbf{D}_{ij} \quad i, j=1, 2 \quad (46)$$

한편 위에서 정의된 normal vector space는 boson vector space로 다음과 같이 변환된다.

$$\partial / \partial \mathbf{q} = \mathbf{a}\mathbf{b}, \quad \mathbf{q} = (2\alpha^2)^{-1/2} (\mathbf{b} + \mathbf{b}^+) \quad (47)$$

위의 식에서 \mathbf{b}^+ 와 \mathbf{b} 는 각각 boson creation vector와 annihilation vector를 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$\mathbf{b} = \sum_i b_i \mathbf{e}_i \quad (48)$$

$$\mathbf{b}^+ = \sum_i b_i^+ \mathbf{e}_i \quad (49)$$

따라서 식 (36)에서 differential operator L^a 와 L^b 는 다음과 같은 algebraic equation으로 나타낼 수 있다.

$$L^a = \mathbf{b}^+ \cdot \boldsymbol{\Lambda} \cdot \mathbf{b} \quad (50)$$

$$L^b = -\mathbf{b}^+ \cdot \boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{b} + \mathbf{b}^+) \quad (51)$$

위의 식에서

$$\Lambda = 2kT\alpha^2 \sum \sum P_i P_j [\zeta^{-1} \delta_{ij} \delta + \Omega(r_{ij})] \quad (52)$$

이 되며 이때 식 (36)은 식 (53)와 같은 steady-state solution을 가지게 된다.

$$\rho = \mu |0\rangle \quad (53)$$

이때 μ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\mu = \exp[\mathbf{b} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{b}^+] \quad (54)$$

위에서 \mathbf{M} 은 symmetric tensor로 Λ 에 의해 결정되며 식 (53), (54)와 식 (36)에 의해 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$(2\mathbf{b}^+ \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{b}^+ + \mathbf{b}^+ \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{b}^+) |0\rangle = 0 \quad (55)$$

$$\mathbf{U} = \Lambda - \boldsymbol{\kappa} \quad (56)$$

$$\mathbf{V} = -\boldsymbol{\kappa} \quad (57)$$

한편 식 (55)는 \mathbf{U} 와 \mathbf{V} 가 다음 식을 만족할 때에만 성립한다.

$$(2\mathbf{U} \cdot \mathbf{M} + \mathbf{V})^s = 0 \quad (58)$$

식 (58)의 s 는 tensor의 symmetric part를 나타낸다. 한편 tensor \mathbf{M} 의 (1, 1), (2, 2), (1, 2) 성분을 각각 N_x , N_y , N_c 라고 하고 Λ 의 (1, 1), (2, 2), (1, 2) 성분을 R_x , R_y , R_c 라고 하면 N_x , N_y , N_c 는 각각 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} N_x &= (\boldsymbol{\kappa} - R_c)N_c/R_x, \quad N_y = -R_c N_c/R_y \\ N_c &= 0.5\boldsymbol{\kappa}/[R_x + R_y + (\boldsymbol{\kappa} - R_c)(R_c/R_x + R_c/R_y)] \end{aligned} \quad (59)$$

이때 intrinsic stress tensor는 $[\boldsymbol{\sigma}] = 2N_0 kT \mathbf{M}$ 와 같이 표시되며 이 식에서 N_0 는 Avogadro's number이다. stress에 대한 polymer의 contribution은 $\tau_p = n/N_0 [\boldsymbol{\sigma}]$ 로 나타내어지므로 viscosity에 대한 polymer의 contribution은 $\eta - \eta_s = (2nkT/\boldsymbol{\kappa})\mathbf{M}$ 으로 나타내어진다.

Λ 에서 coordinate dependency는 Oseen tensor에만 있으므로 Λ 의 boson representation은 다음과 같다.

$$\Lambda = 2kT/\zeta \alpha^2 (1 + \sum \sum P_i P_j \zeta T_{ij}) \quad (60)$$

$$\zeta T_{ij} = \zeta T(\mathbf{r}_{ij}^M) \quad (61)$$

$$T(\mathbf{r}_{ij}^M) = (8\pi\eta_s)^{-1} (2\pi)^{-3/2} |B_{ij}|^{1/2} \int 1/r (\delta + \mathbf{r}\mathbf{r}/r^2) \exp(-1/2(\mathbf{r} \cdot B_{ij} \cdot \mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (62)$$

한편 식 (62)에서 적분은 $(\mathbf{r}, \theta, \varphi)$ coordinate system에 대하여 해야하는데, 이때 Öttinger가 다음과 같이 정의한 H.I. function을 사용하면 diagonal tensor σ 에 대해 Calson[8]의 algorithm에 의해 elliptic integral을 이용하여 그 적분값을 계산할 수 있다.

$$H(\boldsymbol{\sigma}) = 3(\det \boldsymbol{\sigma})^{-1/2} / 16\pi \int 1/x (\delta + \mathbf{x}\mathbf{x}/x^2) \exp(-\mathbf{x}/\mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{-1} \cdot \mathbf{x}) dx \quad (63)$$

식 (62)과 식 (63)에 의해 ζT_{ij} 에 대해 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\zeta T_{ij} = h^* (kT/H)^{1/2} C_{ij}^{-1/2} H(\boldsymbol{\sigma}) \quad (64)$$

$$h^* = \zeta/\eta_s (H/36\pi^3 kT)^{1/2}, \quad B_{ij}^{-1} = 2C_{ij}\boldsymbol{\sigma}, \quad C_{ij} = 1/2f^2,$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \delta + \mathbf{E}_{ij}, \quad \mathbf{E}_{ij} = C_{ij}^{-1} f^2 \mathbf{M} \quad (65)$$

3. 결과 및 고찰

먼저 consistent averaging 방법에 의해 H.I.를 고려했을 경우에는 Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 R-P-Y tensor에 의해 구한 dimensionless viscosity의 값이 Oseen tensor에 의해 구한 값보다 더 작은 것을 볼 수 있다. 이때 Fig. 1과 Fig. 2에서 reduced shear rate(β)과 dimensionless viscosity(η_p^*)는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \lambda_H \dot{\gamma}, \quad \eta_p^* = (\eta - \eta_s)/(nkT\lambda_H) \quad (66)$$

Consistent averaging 방법에 의해 H.I.를 고려할 때 R-P-Y tensor에 의해 구한 dimensionless viscosity가 더 작은 이유는, R-P-Y tensor의 경우에는 H.I.의 영향이 큰 $0 \sim 2a$ 의 범위가 제외되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Fig. 1과 Fig. 2에서 높은 전단속도에서 두 결과가 일치하면서 free draining case로 접근하는 것을 볼 수 있는데, 그 이유는 shear rate이 증가할수록 chain의 extension이 증가하여 전체 extension에 비해 bead의 부피를 무시할 수

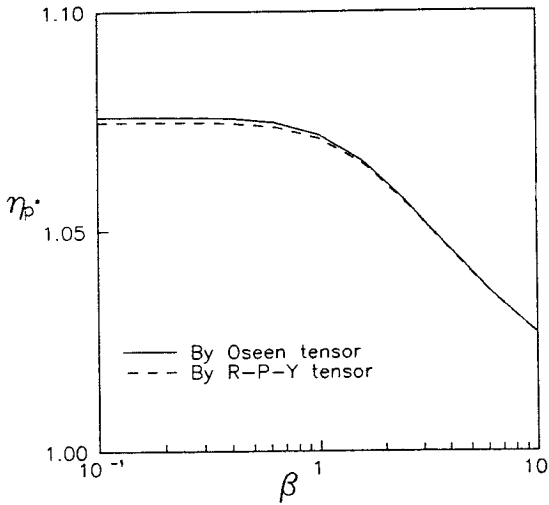


Fig. 1. Dimensionless viscosity vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.05$.

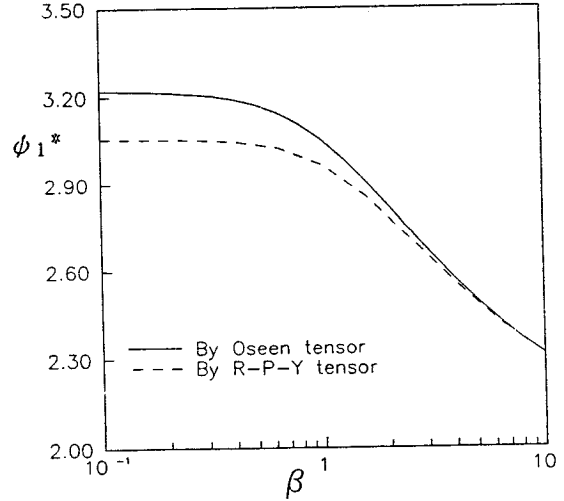


Fig. 3. Dimensionless first normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

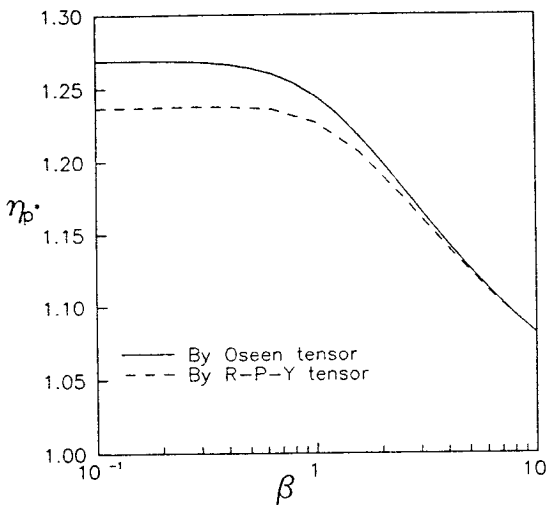


Fig. 2. Dimensionless viscosity vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

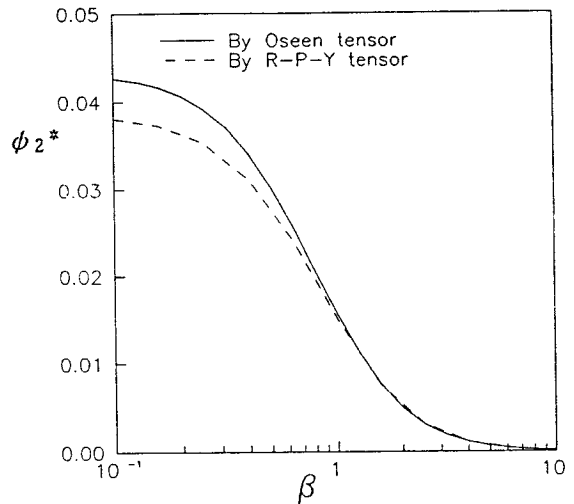


Fig. 4. Dimensionless second normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

있기 때문인 것으로 생각된다. 또 Fig. 1과 Fig. 2에서 h^* 가 클수록 R-P-Y tensor와 Oseen tensor의 차이가 커짐을 볼 수 있는데 이것은 R-P-Y tensor에서의 bead radius, a 는 H.I. parameter h^* 에 비례하기 때문이다. Fig. 3과 Fig. 4는 dimensionless first nor-

mal stress coefficient와 dimensionless second normal stress coefficient의 reduced shear rate에 따른 변화를 나타낸 것인데 이때 dimensionless first normal stress coefficient와 second normal stress coefficient는 다음과 같이 정의된다.

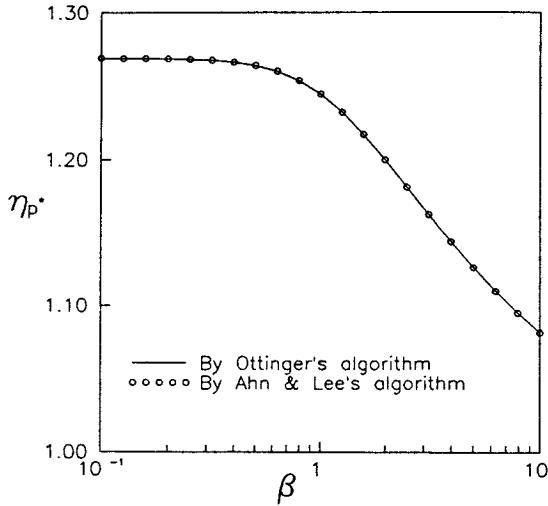


Fig. 5. Dimensionless viscosity vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Öttinger's algorithm and Ahn & Lee's algorithm with $h^*=0.15$.

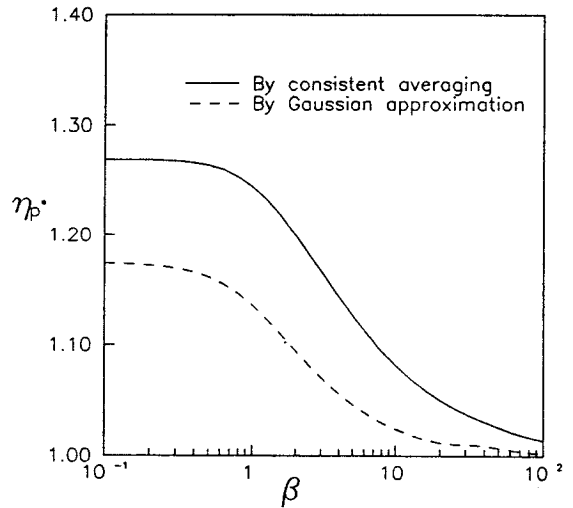


Fig. 7. Dimensionless viscosity vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method and Gaussian approximation using Oseen tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

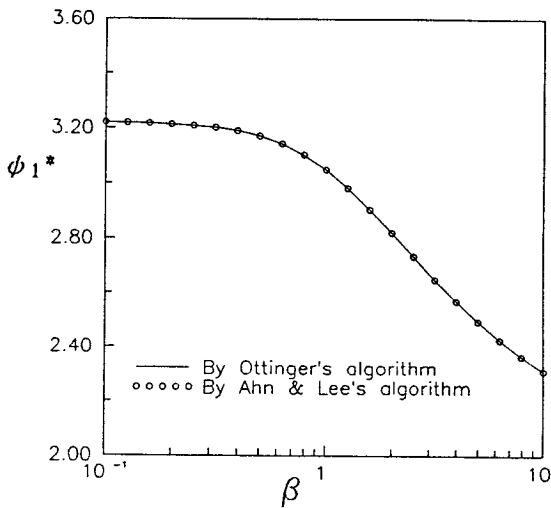


Fig. 6. Dimensionless first normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method using Öttinger's algorithm and Ahn & Lee's algorithm with $h^*=0.15$.

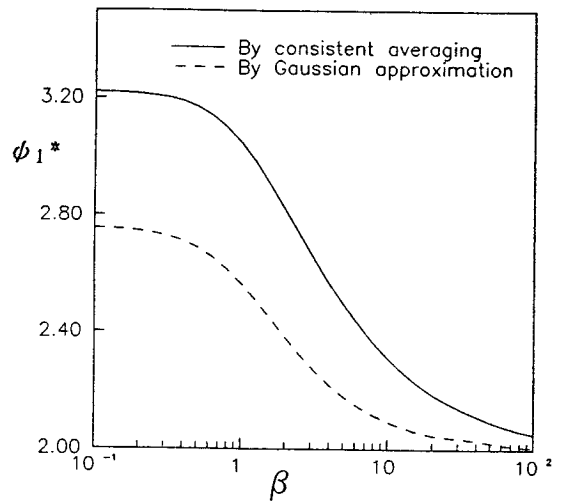


Fig. 8. Dimensionless first normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method and Gaussian approximation using Oseen tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

$$\begin{aligned} \psi_1^* &= -(\tau_{xx} - \tau_{yy}) / (nkT\lambda_H^2 \dot{\gamma}^2), \\ \psi_2^* &= -(\tau_{yy} - \tau_{zz}) / (nkT\lambda_H^2 \dot{\gamma}^2) \end{aligned} \quad (67)$$

Fig. 3과 Fig. 4에 의해 ψ_1^* 와 ψ_2^* 도 η_p^* 와 같은 경향을 나타낼 수 있다. ψ_2^* 는 Fig. 4에서 보는

것처럼 양의 값을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이것은 consistent averaging 방법을 사용함으로써 H.I. tensor의 configuration 의존성을 고려하지 않았기 때문이다.

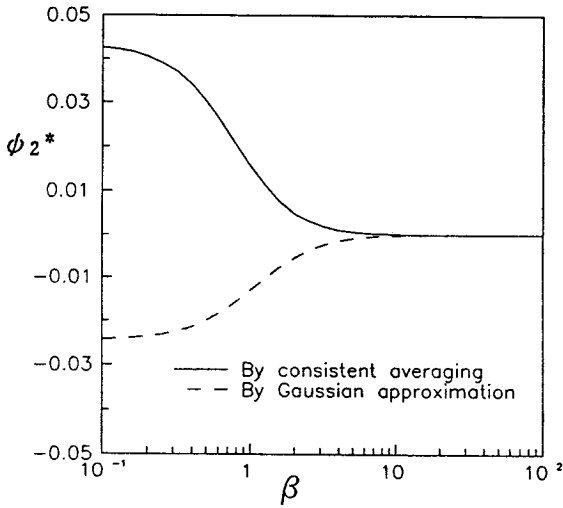


Fig. 9. Dimensionless second normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by consistent averaging method and Gaussian approximation using Oseen tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

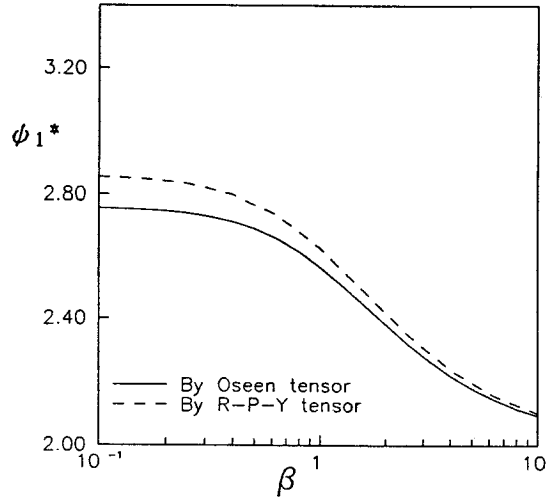


Fig. 11. Dimensionless first normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by Gaussian approximation using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

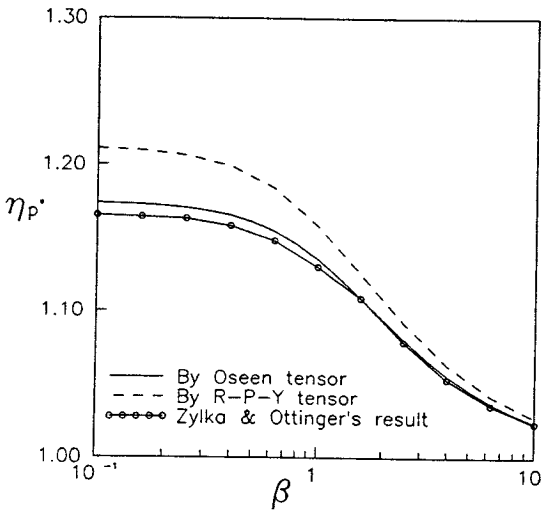


Fig. 10. Dimensionless viscosity vs. reduced shear rate obtained by Gaussian approximation using Oseen tensor and R-O-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$; Zylka & Öttinger's result is also shown.

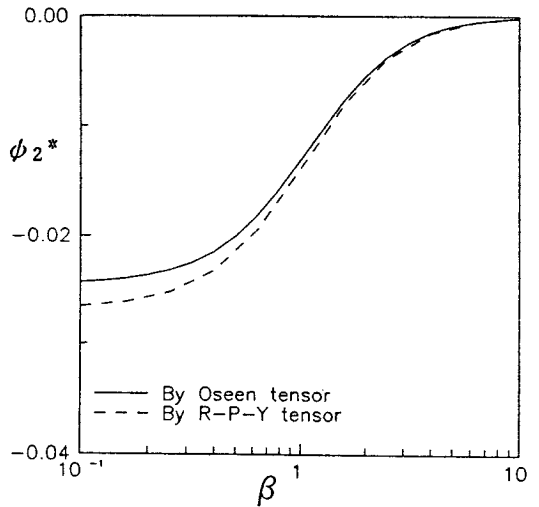


Fig. 12. Dimensionless second normal stress coefficient vs. reduced shear rate obtained by Gaussian approximation using Oseen tensor and R-P-Y tensor as H.I. tensor with $h^*=0.15$.

Fig. 5와 Fig. 6은 Oseen tensor를 consistent averaging 방법에 의해 고려했을 경우, Öttinger의 algorithm과 Ahn & Lee의 algorithm을 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 두 algorithm에 의한

결과가 거의 일치함을 볼 수 있다. 그러나 두 algorithm의 계산시간(CPU time)을 비교했을 때 Ahn & Lee의 algorithm이 Öttinger의 algorithm의 1/4에 불과했다. 반면에 Ahn & Lee의 algorithm은 높은

전단속도에서 Öttinger의 algorithm에 비해 수렴성이 좋지 않았다. 한편 Oseen tensor에 대하여 consistent averaging 방법과 Gaussian approximation을 비교했을 때 η_b^* , ψ_1^* 은 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 것처럼 Gaussian approximation에 의한 값들이 더 작았으며 앞의 경우와 마찬가지로 전단속도가 증가할수록 free-draining case에 접근했다. 특히 주목할만한 사실은 Fig. 9에서 Gaussian approximation에 의해 구한 ψ_2^* 가 음의 값을 가지는 것을 볼 수 있는데 이 결과는 실험적으로 ψ_2^* 가 음의 값을 갖는 것에 비추어 볼 때 매우 타당한 것으로 생각되며 H.I. tensor의 configuration 의존성이 고려된 결과로 생각된다.

Figures 10~12는 Gaussian approximation 방법에 대하여 Oseen tensor와 R-P-Y tensor를 비교한 것인데 낮은 전단속도에서는 η_b^* , ψ_1^* , ψ_2^* 모두 R-P-Y tensor에 의한 값이 Oseen tensor에 의한 값보다 그 절대값이 더 큰 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 consistent averaging 방법에 의한 결과와 반대가 되는데 그 이유는 R-P-Y tensor의 경우에는 bead의 부피를 고려하므로 Gaussian approximation에 의해 H.I. tensor의 configuration 의존성을 고려할 때, 확률적으로 두 bead 사이의 거리가 가까운 낮은 전단속도에서 Oseen tensor보다 H.I.의 효과가 더 크게 나타나는 것으로 생각된다. 한편 Fig. 10에서 R-P-Y tensor에 대하여 Zylka와 Öttinger의 방법에 의한 결과를 나타내었다. Zylka는 그의 논문에서 H.I. tensor로 R-P-Y tensor를 사용할 때, 식 (5)에서 $Q \geq 2a$ 에 해당하는 tensor를 사용하였으나 Ψ 에 대해 적분할 때 적분과정을 쉽게 하기 위하여 그 오차가 크지 않으므로 Ψ 가 0에서 ∞ 의 분포를 가질 수 있다고 가정하였다. 그러나 이 가정은 bead의 부피가 유한할 경우에 두 bead가 서로 overlap될 수 없다는 사실에 명백히 모순되며, 낮은 전단속도에서 H.I. effect가 Oseen tensor보다 작아지므로 물리적으로도 타당성이 없는 것으로 생각된다.

4. 결 론

물은 고분자 용액의 거동에 대한 H.I.의 효과를 고려할 때, H.I. tensor의 종류와 H.I.를 고려하는

방법에 따라 어떤 차이가 있는지 비교하였다. Consistent averaging 방법에 의해 H.I.를 고려했을 경우에 η_b^* , ψ_1^* , ψ_2^* 는 bead의 부피를 고려했을 때가 고려하지 않았을 때보다 낮은 전단속도에서 더 작은 값을 나타냈으며, 그 차이는 h^* 가 증가할수록 커졌다. 그러나 전단속도가 증가할수록 두 경우 모두 free draining case로 접근하는 것을 볼 수 있었다. Consistent averaging 방법으로 H.I.를 고려할 경우 ψ_2^* 는 H.I. tensor에 관계없이 양의 값을 나타내었다. 또 Öttinger의 algorithm에 의한 결과와 Ahn & Lee의 algorithm에 의한 결과는 거의 일치했지만, Ahn & Lee의 algorithm의 계산시간이 더 짧은 것을 볼 수 있었다.

Oseen tensor의 경우에 Gaussian approximation에 의해 구한 η_b^* 는 낮은 전단속도에서 consistent averaging 방법에 의한 η_b^* 보다 작았으며 ψ_1^* 도 같은 경향을 나타내었다. H.I. tensor의 종류에 관계없이 Gaussian approximation에 의해 H.I. tensor의 configuration 의존성을 고려할 경우, ψ_2^* 는 음의 값을 나타내었다. 한편 Gaussian approximation에 대하여 Oseen tensor와 R-P-Y tensor에 의한 결과를 비교했을 때, 낮은 전단속도에서는 R-P-Y tensor에 의한 η_b^* , ψ_1^* , ψ_2^* 가 그 절대값이 더 큰 값을 나타냈으며 높은 전단속도로 가면서 free-draining case로 접근하였다.

기 호

A	: matrix defined by Eq. 40
A^0	: free draining operator
a_0	: equilibrium length of chain
B_{ij}	: tensor defined by Eq. 65
b_i	: boson annihilation operator
b_i^\dagger	: boson creation operator
C_{ij}	: quantity defined by Eq. 65
D	: diffusion tensor(sec/g)
E_{ij}	: tensor defined by Eq. 65
e_i	: unit vector in Cartesian coordinates
F	: diffusion tensor in normal coordinates
f	: quantity defined by Eq. 65
$H(\sigma)$: hydrodynamic interaction tensor
H	: Hook's spring constant(g/sec ²)

h^* : hydrodynamic interaction parameter(dimensionless)
 k : Boltzman constant($g\text{ cm}^2/\text{sec}^2\text{K}$)
 N_0 : Avogadro's number (l/gmol)
 n : number of polymer molecules in unit volume (l/cm^3)
 P_{ip} : transformation matrix defined by Eq. 49
 q : position vector defined in normal coordinates
 r_i : position vector of i-th bead
 r_{ij} : distance vector between i, j beads
 r_{ij}^M : distorted vector
 S^0 : spring potential($g\text{ cm}^2/\text{sec}^2$)
 T : absolute temperature(K)
 t : time(sec)
 β : reduced shear rate(dimensionless)
 $\dot{\gamma}$: shear rate (l/sec)
 ∇ : gradient (l/cm)
 ζ : bead friction coefficient(g/sec)
 η : solution viscosity($g/\text{cm sec}$)
 η_s : solvent viscosity($g/\text{cm sec}$)
 η_p^* : dimensionless polymer viscosity($(\eta - \eta_s)/(nkT\lambda_H)$)
 κ : rate of strain tensor
 Λ : diffusion force tensor
 λ_H : relaxation time of a dumbbell(sec)
 ρ : normalized distribution function
 $[\sigma]$: intrinsic stress tensor($g\text{cm}^2/\text{sec}^2/\text{gmol}$)
 τ_p : polymer contribution of stress tensor($g\text{ cm}^2/\text{sec}^2/\text{cm}^3$)
 Ψ : distribution function
 Ψ^0 : distribution function at equilibrium

ψ_1^* : dimensionless first normal stress coefficient($\psi_1/(nkT\lambda_H^2)$)
 ψ_2^* : dimensionless second normal stress coefficient($\psi_2/(nkT\lambda_H^2)$)

참고문헌

1. J.G. Kirkwood, and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
2. J. Rotne, and S. Prager, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4831 (1969).
3. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **50**, 436 (1970).
4. B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
5. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **83**, 6535 (1985).
6. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4068 (1986).
7. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1667 (1986).
8. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6185 (1987).
9. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 785 (1966).
10. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 793 (1966).
11. K.H. Ahn, and S.J. Lee, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **43**, 143 (1992).
12. M. Lopez de Haro, and J.M. Rubi, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1248 (1988).
13. L.E. Wedgewood, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **31**, 127 (1989).
14. W. Zylka, and H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **90**, 474 (1989).
15. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3831 (1965).
16. C. W. Pyun, and M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2107 (1966).
17. H.C. Öttinger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **26**, 207 (1987).
18. B.C. Carlson, *Numer. Math.*, **33**, 1 (1979).