

## 묽은 고분자 용액의 선형 점탄성과 완화 시간 스펙트럼

이일순 · 안경현\* · 이승종†

서울대학교 화학공학과, \*제일모직 화성연구소  
(1995년 8월 10일 접수)

### Linear Viscoelastic Properties and Relaxation Time Spectrum of Dilute Polymer Solutions

Ilsoon Lee, Kyung Hyun Ahn\* and Seung Jong Lee†

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
\*Cheil Industries Inc., Gochun-dong, Euiwang, Kynugki-do 437-010, Korea  
(Received August 10, 1995)

#### 요 약

묽은 고분자 용액의 선형 점탄성과 완화시간 스펙트럼에 대하여 비드수, 유체역학적 상호작용, 배제 부피와 비선형 스프링들의 영향을 비드-스프링 모델(Bead-Spring Model, BSM)을 통하여 연구하였다. Fixman의 모델을 개량하였고, 비선형 스프링 개념을 도입한 후 선형 점탄성에 관한 식들을 유도하였다. 그 중에서 주로 복소 점도의 크기와 위상차에 대한 BSM 파라미터들의 영향을 살펴보았다. 실험 데이터에서 진동수에 따른 위상차의 평평한 부분의 길이로부터 비드수를, Mark-Houwink 식의 지수 값으로부터 유체역학적 상호작용 파라미터를, 그리고 fitting 파라미터로써 배제 부피 파라미터와 비선형 스프링 파라미터의 함수형태로 표현되는 동적 확장 파라미터를 결정할 수 있었다. 또한 광산란 실험 등으로부터 배제 부피 파라미터를 결정하게 된다면 이로부터 비선형 스프링 파라미터도 결정할 수 있음을 알 수 있었다. 한편 불연속적인 형태인 BSM의 완화시간 스펙트럼에 미치는 BSM 파라미터들의 영향을 분석함으로써 각 파라미터의 효과와 차이점을 분명히 알 수 있었다. 본 논문에서는 BSM에 비드수, 유체역학적 상호작용, 배제 부피 그리고 비선형 스프링 효과를 동시에 적용하는 방법을 제시하였으며, 이 방법을 통하여 묽은 고분자 용액의 선형 점탄성 실험 데이터를 정량적으로 설명할 수 있었다.

**Abstract** - On the linear viscoelastic properties of dilute polymer solutions Bead number(N), hydrodynamic interaction(HI), excluded volume(EV), and non-linear spring(NS) effects were studied by using the bead-spring chain model(BSM). Linear viscoelastic properties were derived by modifying Fixman's model and introducing NS concept. Among them, the magnitude and the phase angle of complex viscosity were principally chosen to be investigated. Bead number was determined by the breadth of plateau region of the phase angle, and HI parameter was obtained from the exponent of Mark-Houwink equation. Whereas the dynamic expansion parameter which is the function of EV and NS parameters was acquired by data fitting. Once EV parameter is known through such an experiment as light scattering, NS parameter can be predicted. More over we studied the discrete relaxation time spectra of BSM, and knew that the effects of BSM parameters on the spectra are clearer than those on the linear viscoelastic properties. In this paper the method of accommodating bead number, HI, EV, and NS effects on BSM was suggested and resulted in the excellent agreement of linear viscoelastic properties with experimental data.

**Key words**: Dilute polymer solutions, hydrodynamic interaction, excluded volume, non-linear spring, bead-spring chain model, relaxation time spectra

†To whom correspondence should be addressed

## 1. 서 론

고분자 유변학의 궁극적인 목표 중의 하나인 고분자의 구조적 파라미터로부터 고분자 물질의 유변학적 특성을 예측하는데 있어 이를 이론적으로 연구하는 경우에는, 고분자를 N개의 비드와 이를 연결하는 N-1개의 스프링으로 이루어진 비드-스프링 모델(bead-spring chain model, BSM) 또는 bead-rod chain 모델을 이용하여 왔다. 특히 linear flexible polymer의 경우에는 주로 전자를 사용하였다.

용액이 유동을 일으킬 때, 뉴턴 용매 속의 고분자 사슬은 용매 사이를 움직이면서 유체역학적 인장력의, 용매의 열적 요동 때문에 생기는 브라운 운동의, 그리고 인접한 비드와의 상호 작용과 사슬의 연결성을 나타내는 스프링의 영향을 받는다. 이 때 유체역학적 상호작용(hydrodynamic interaction, HI)을 무시하고 선형 스프링(Hookean spring)을 가정하면 비드 사이에 작용하는 스프링 힘은 비드간의 거리에 비례한다는 것이 Rouse 모델 [7]이며, 묶은 고분자 용액의 선형 점탄성을 설명하는 기준 모델로 사용되고 있다. 그리고 좀 더 실제적인 고분자의 거동을 설명하기 위해 하나 또는 몇 개의 BSM 개념들의 통합을 통한 종합적인 해석이 이루어지고 있다.

고분자의 내부 자유도를 실제로 묘사하기 위해 충분히 큰 비드수(Bead Number, N)가 필요하고, 용매 분자를 연속 유체로 생각하여 Stokes' law를 적용시킬 수 있으려면 비드의 크기가 커야하므로 비드수는 작아야 한다. 이 점에서 분자량에 따른 최적 비드수가 정해진다.

고분자가 용매 속에서 운동할 때, 분자 내의 각 비드는 마찰력에 의해 주위의 용매를 교란시키고, 그 결과 같은 분자 내의 다른 비드는 속도장의 변화를 겪게 되는데 이러한 상호 작용을 유체역학적 상호작용이라고 한다. Kirkwood와 Riseman은 preaveraging approximation 방법을 이용하여 Oseen tensor로써 처음으로 HI를 적용하였고[8], Zimm은 Rouse 모델에 이 개념을 도입하여 진동수에 의존하는 동적 점탄성을 설명하였으며[9], Fixman은 각 변형 속도에서 HI의 평균을 계산하여 전단 박화현상을 설명하였다[10-12].

고분자내의 각 부분은 그 유한한 부피 때문에 동시에 같은 위치에 있을 수 없으므로 long range 효과라 불리

는 배제 부피(Excluded Volume, EV) 효과가 나타난다. 이는 열역학적으로 고분자와 용매의 친화 정도 때문에 생기며, 고분자는 좋은 용매(good solvent)에서 그 부피가 증가한다. Fixman은 비평형 상태에서도 EV 퍼텐셜 함수를 확장하여 EV 효과를 고려하였다[10-12].

선형 스프링과는 달리 고분자는 사슬이 확장할수록 유한한 신장성으로 인해 스프링 힘이 급격히 증가한다. 이러한 비선형 스프링(nonlinear spring, NS)은 Langevin 함수라는 수학적으로 복잡한 식으로 표현된다. Warner [13]는 수학적으로 좀 더 간단한 형태인 Finitely Extensible Nonlinear Elastic 모델을 제시하였으며, 이 모델에 Peterlin이 고분자의 배열에 의존하는 스프링 상수를 일관성 있게 평균하여 적용하는 근사법인 FENE-P 모델을 제안하였다. 이것이 주로 NS 효과로 적용되었고, ttinger는 NS 효과뿐만 아니라, HI효과도 고려하여 이 부분에 상당한 성과를 얻었다 [19-23].

묶은 고분자 용액의 선형 점탄성은 Rouse 모델에 BSM 개념 중 몇 가지의 통합 고려로 발전해 왔지만, 실험 데이터의 미비로 정확한 비교를 할 수 없었기에 단지 모델 식의 제시에 불과하였다. 그러나 분광학의 발달로 인해 oscillatory flow birefringence라는 비교적 정확한 실험 데이터가 얻어질 수 있게 됨에 따라 기존의 여러 모델들이 검증되고 있을 뿐만 아니라, 컴퓨터의 발달과 더불어 Brownian Dynamics Simulation, Renormalization Group Theory 등의 새로운 알고리즘의 개발이나 적용을 통해 보다 실제적인 고분자의 완화 현상이 연구되고 있다.

Thurston과 Peterlin은 BSM개념 중 비드수가 가장 중요한 파라미터임을 보여, Dumbbell 모델로는 한계가 있음을 보였다[26]. Sammler와 Schrag는 분자량 증가에 따른 HI 파라미터의 감소를 고려하여 EV 효과를 적용하였고[27-28], Lodge는 EV 효과와 HI 효과를 기존의 여러 방법으로 적용하여 각각의 방법을 비교하였다 [29-30]. 묶은 고분자 용액의 비선형 점탄성에 있어, Ahn과 Lee는 Fixman 이론을 수정하여 BSM 개념들(HI, EV, NS)을 동시에 고려하였다[24, 25]. 그러나 아직 위 개념들(HI, EV, NS)을 모두 고려한 선형 점탄성 예측 방법은 제시된 적이 없다.

고분자의 완화 현상은 일반적으로 유한한 모드의 완화

시간으로 근사하여 설명할 수 있다. 비드-스프링 모델(Bead-Spring Model, BSM)과 같은 분자이론을 바탕으로 한 모델들이 바로 그러한 것들이다. 이러한 모델들은 완화시간 스펙트럼(relaxation time spectrum)을 예측하는 나름대로의 방법을 제시하고 있다. 그러나 유한한 모드수로 한정하고 있기 때문에 완화시간 스펙트럼은 불연속하게 예측될 수밖에 없다. 이는 완화 현상이 연속적일 것이라는 일반적인 가정에는 위배되지만, 각 모델이 예측하는 고분자의 점탄 특성이 어느 정도 타당하고, 또 계산하는데 있어 수월하므로, 이러한 불연속 스펙트럼도 고분자의 완화 현상을 설명할 수 있는 훌륭한 모델로 받아들여지고 있다.

이 연구에서는 고분자의 구조적 파라미터인 BSM 파라미터들에 대하여 연구하고, 또 이를 동시에 고려해 보았다. 많은 BSM 파라미터들을 동시에 고려하므로 고분자의 완화 현상을 보다 정확하게 예측할 수 있었으나, 수학적으로 다루기가 어려워졌고, 그 적용 방법도 상당히 복잡해졌다. 궁극적으로 묶은 고분자 용액의 선형 점탄성에 대하여 비드수, 유체역학적 상호작용과, 배제 부피 그리고 비선형 스프링들이 미치는 영향을 살펴보고, 이를 체계적으로 실험 데이터에 적용하여 보았다.

## 2. 이 론

### 2.1. Review of Modified Fixman's Theory

Ahn 과 Lee(24-25)는 Fixman's theory(10-12)에서 consistent averaging 개념, 정규형식화 과정의 좌표변환 방법 그리고 유체역학적 상호작용의 파라미터를 수정하여 묶은 고분자 용액의 거동을 해석하였다.

비드-스프링 모델(bead-spring model, BSM)은 고분자를 N-1개의 질량이 없는 스프링으로 연결된 N개의 비드로 이루어진 사슬로 표시한다. 이 때 배열 분포 함수(configuration distribution function),  $(r, t)$ 는 Fixman의 행렬 표기 형태에 따라 다음과 같은 확산식으로 표현된다.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \nabla^T \cdot \{ \mathbf{v}^0 \Psi - \mathbf{D} [ kT \nabla \Psi + \Psi \nabla U ] \} = 0 \quad (1)$$

$\nabla$ 는 비드의 위치 벡터의 구배를 나타내는 컬럼 매트릭스,  $\nabla^T$ 는  $\nabla$ 의 전치 형태,  $\mathbf{v}^0$ 는 외란이 없을 때 용매의 유동장 속도 성분을 나타내는 컬럼 매트릭스이며,  $\mathbf{D}$ 는

유체역학적 인장력과 상호작용을 나타내고, U는 사슬내의 퍼텐셜로 EV와 NS 퍼텐셜의 합이다. 또  $k$ 는 Boltzmann 상수, T는 절대온도이다.

위 확산식은 정규형식화와 boson space vector로의 전환을 통해 정규화된 분포함수  $\rho$ 로 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (L^a + L^b) \rho = 0, \quad (2)$$

$$L^a = \sum_q \sum_p \mathbf{b}_q^+ \cdot \Lambda_{qp} \cdot [ \mathbf{b}_p + G_p (\mathbf{b}_p + \mathbf{b}_p^+) ], \quad (3)$$

$$L^b = - \sum_p \mathbf{b}_p^+ \cdot \kappa \cdot (\mathbf{b}_p + \mathbf{b}_p^+). \quad (4)$$

여기서  $G_p$ 는 사슬내의 퍼텐셜(intersegmental potential)을 나타내는 dyadic  $G_{pp}$ 의 대각항의 평균값이고, dyadic  $\Lambda_{qp}$ 는 유체역학적 인장력과 상호작용(hydrodynamic drag and interaction)을 나타내며, 대각항은  $\Lambda_p$ 이다. 또,  $\kappa$ 는 변형속도 텐서,  $\mathbf{b}_p^+$ 는 boson creation vector 그리고  $\mathbf{b}_p$ 는 boson annihilation vector이다. (2)식의 해는 다음과 같이 되며,

$$\rho = \exp \left[ \sum_p \mathbf{b}_p^+ \cdot \mathbf{M}_p \cdot \mathbf{b}_p^+ \right] | 0 \rangle \quad (5)$$

$\mathbf{M}_p$ 는 다음과 같이 평형과 비평형 부분( $N_p$ )으로 나누어진다.

$$\mathbf{M}_p = - \frac{1}{2} \mathbf{1} G_p (1 + G_p)^{-1} + N_p \quad (6)$$

위 식들로부터 다음과 같은 시간 의존성이 있는 텐서식이 구해진다.

$$\left( \frac{\partial \mathbf{M}_p}{\partial t} + 2\mathbf{U}_p \cdot \mathbf{M}_p + \mathbf{V}_p \right)^s = 0 \quad (7)$$

이때 (7)식의  $\mathbf{U}_p$ 와  $\mathbf{V}_p$ 는 다음과 같고, 위 첨자 s는 대칭을 나타낸다.

$$\mathbf{U}_p = \Lambda_p (1 + G_p) - \kappa \quad (8)$$

$$\mathbf{V}_p = \Lambda_p G_p - \kappa \quad (9)$$

(7)식으로부터 묶은 고분자 용액의 선형 점탄성에 관한 식을 유도할 수 있다. 먼저 (8)식의 우변의 첫 항을 (10)식과 같이 치환하고 (7)식을 전단 유동에 대해 풀어 보면 아래와 같다.

$$\mathbf{R}_p = \Lambda_p (1 + G_p) \tag{10}$$

$$\left\{ \frac{\partial \begin{pmatrix} N_p^x & N_p^c \\ N_p^y & N_p^c \end{pmatrix}}{\partial t} + 2 \begin{pmatrix} R_p^x & R_p^c - \kappa \\ R_p^c & R_p^y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_p^x & N_p^c \\ N_p^y & N_p^c \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \kappa (1 + G_p)^{-1} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right\}^s = 0 \tag{11}$$

윗 첨자 x, y는 각각 텐서의 (1,1)성분, (2,2)성분이고, 윗 첨자 c는 (1,2)성분 또는 (2,1)성분을 나타내며, 성분 별로 나누어 보면 다음과 같다.

$$(1,1)\text{성분: } \frac{\partial N_p^x}{\partial t} + 2R_p^x N_p^x + 2R_p^c N_p^c - 2\kappa N_p^c = 0 \tag{12}$$

$$(2,2)\text{성분: } \frac{\partial N_p^y}{\partial t} + 2R_p^c N_p^c + 2R_p^y N_p^y = 0 \tag{13}$$

$$(1,2)\text{성분: } \frac{\partial N_p^c}{\partial t} + R_p^x N_p^c + R_p^c N_p^y - \kappa N_p^y + R_p^c N_p^c + R_p^y N_p^c - \frac{1}{2} \kappa (1 + G_p)^{-1} = 0 \tag{14}$$

이때 대칭 텐서이므로 (14)식은 (1,2)와 (2,1)성분의 산술 평균으로 나타냈다. 선형 점탄성에서는 변형이 작으므로  $\Lambda_p$ 의 비대각 항이 상당히 작은 값이다. 따라서 (12)식과 (13)식에서 밑줄 그은 항들은 작은 값의 제공 항이 되므로 다른 항에 비하여 무시할 수 있다. 결과적으로  $N_p^x = N_p^y = 0$  이고, 위의 결과를 (14)식에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial N_p^c}{\partial t} + (R_p^x + R_p^y) N_p^c = 0.5 \kappa (1 + G_p)^{-1} \tag{15}$$

응력 텐서의 (1,2)성분의 정규형식(normal mode)은 다음과 같고,

$$\sigma_p^c = 2nkTN_p^c(1 + G_p) \tag{16}$$

n은 단위 부피당 고분자의 수이다. (15)식의  $N_p^c$ 에 관한 식을 (16)식을 이용하여 응력에 관한 식으로 바꾸면 아래와 같다.

$$\frac{\partial \sigma_p^c}{\partial t} + (R_p^x + R_p^y) \sigma_p^c = nkT \cdot \kappa \tag{17}$$

### 2.2. BSM의 선형 점탄성과 완화시간 스펙트럼

작은 변위의 진동전단유동에서 복소 전단속도 (complex shear rate)와 복소응력(complex stress)은 아래와 같고.

$$\kappa = \dot{\gamma}^0 e^{i\omega t} \tag{18}$$

$$\sigma_p^c = \eta^* \kappa \tag{19}$$

위 식을 (17)식에 대입하고 복소점도(complex viscosity,  $\eta^*$ )에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$\eta^* = nkT \sum_p \frac{\tau_p}{(1 + i\omega \tau_p)} \tag{20}$$

여기서  $\tau_p$ 는 모드완화시간(mode relaxation time)이며, 아래의  $\Lambda_p$ 는 boson space에서 표현된  $\Lambda_p$ 이  $\rho$ 에 의해 정상상태에서 평균된 값이다[25].

$$\tau_p = \frac{1}{2\Lambda_p(1 + G_p)} \tag{21}$$

위와는 달리 유변광학 기술(rheo-optic technique)의 발달에 따라 기계적인 힘을 측정하는 대신 복굴절을 측정하여 고분자의 유변특성을  $S_p^*$ , Complex mechano optic coefficient, 로 나타내기도 한다.

$$S_p^* = \frac{\Delta n_p^*}{\kappa^*} = S_{mp} e^{i\Theta_p} = S_p' + iS_p'' \tag{22}$$

$\Delta n_p^*$ 는 시간에 따라 주기적으로 변하는 복굴절의 고분자 기여항이고,  $\kappa^*$ 는 복소 전단속도이다. 또  $S_{mp}$ 와  $\Theta_p$ 는 각각  $S_p^*$ 의 크기와 위상차이며,  $S_p'$ 와  $S_p''$ 는 각각 실수부와 복소수부이다. 또 모드완화시간에 의해 다음과 같이 표현된다[29].

$$S_p^* = \frac{cRT}{M} C \sum_k \frac{\tau_k}{1 + i\omega \tau_k} \tag{23}$$

c는 농도, C는 응력광학 계수,  $\omega$ 는 진동수이다. 따라서  $S_p^*$ 와  $\eta^*$ 사이에는 비례관계가 성립한다.

한편, 복소모듈러스의 성분은 다음과 같다.

$$G'(\omega) = nkT \sum_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{(1 + \omega^2 \tau_p^2)}$$

$$G''(\omega) = nkT \sum_p \frac{\omega \tau_p}{(1 + \omega^2 \tau_p^2)} \tag{24}$$

또 순간 전단변형(sudden shear strain( $\gamma^0 \ll 1$ ))에

따른 응력완화 실험(stress relaxation experiment)으로부터 선형 완화모듈러스(linear relaxation modulus,  $G(t)$ )를 구하는데 있어 응력과 모듈러스와의 관계는

$$\sigma_p^c(t) = \gamma^p G_p(t) \quad (25)$$

이며, 이때 변형속도는

$$\kappa = \gamma^p \dot{\alpha}(t) \quad (26)$$

이고, 위 식들을 (17)식에 대입하면 아래의 미분방정식이 얻어진다.

$$\frac{\partial G_p(t)}{\partial t} + (R_p^x + R_p^y) G_p(t) = nkT \dot{\alpha}(t) \quad (27)$$

위 식을 풀면 선형 완화모듈러스의 정규형식  $G_p(t)$ 를 아래와 같이 얻고,  $G(t)$ 는  $G_p(t)$ 의 합으로 얻어진다.

$$G_p(t) = nkT e^{-\frac{t}{\tau_p}} \quad (28)$$

$$G(t) = \sum_p G_p(t) = nkT \sum_p e^{-\frac{t}{\tau_p}} \quad (29)$$

모드완화시간  $\tau_p$ 는 (21)식과 같다.

한편, BSM의 완화시간 스펙트럼은 불연속 함수인 델타함수로써 다음과 같다[35].

$$H(\tau) = nkT \sum_p \tau \delta(\tau - \tau_p) \quad (30)$$

이 때 스펙트럼을 아래와 같이 적분하여 영점 전단점도를 예측할 수 있다.

$$\eta_0 = \int_0^\infty H(\tau) d\tau = nkT \sum_p \tau_p \quad (31)$$

또, 다음과 같은 관계식을 이용하여

$$H(\tau) = F(\tau) \tau \quad (32)$$

불연속 스펙트럼을 나타내기엔 알맞은 F-형태의 스펙트럼을 살펴보면 다음과 같다.

$$F(\tau) = \frac{H(\tau)}{\tau} = nkT \sum_p \delta(\tau - \tau_p) \quad (33)$$

### 2.3. BSM 파라미터

#### 2.3.1. Modified Fixman model parameter

이 절에서는 고분자의 거동에 관한 BSM 개념들을 살펴볼 것이다.

먼저, 유체역학적 인장력과 상호작용을 나타내는 확산 텐서는 다음과 같다.

$$D_{ij} = \zeta^{-1} \delta_{ij} \mathbf{1} + T_{ij} \quad (34)$$

여기서  $\zeta$ 는 비드 마찰계수이며, HI 텐서로는 다음과 같은 Oseen-Burgers tensor를 사용했다.

$$T_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta_s |r_{ij}|} \left( \delta_{ij} \mathbf{1} + \frac{r_{ij} r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right) \quad (35)$$

$\eta_s$ 는 용매점도,  $r_{ij}$ 는 비드간 위치 벡터의 차이를 나타낸다.

D의 다른 표현인  $\Lambda_p$ 의 대각항은 다음과 같이 fundamental relaxation time( $\lambda_H^0 = \zeta/4H$ )을 이용하여 무차원 형태로 표현된다.

$$\Lambda_p = \frac{\Lambda_p'}{\lambda_H^0} \quad (36)$$

여기서 '는 무차원 형태를 나타낸다. 따라서 (21)식으로부터 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\tau_p = \frac{\lambda_H^0}{2\Lambda_p'(1+G_p)} = \lambda_H^0 \tau_p' \quad (37)$$

이 때 HI 파라미터는 아래와 같고 0에서부터 0.25까지의 값을 갖는다[25].

$$h^* = \frac{\zeta}{\eta_s} \left( \frac{H}{36\pi^3 kT} \right)^{1/2} \quad (38)$$

EV와 NS 효과는 사슬내의 퍼텐셜 함수(U)를 통하여 고려된다. 먼저, EV 퍼텐셜은

$$E = kTX \sum_{i>j} \alpha(r_{ij}) \quad (39)$$

이다. X는 같은 고분자내의 한 부분이 다른 부분의 존재로 인해 생기는 유효배제부피(effective excluded volume)를 나타내는 binary cluster integral이며, 실제 비드간의 퍼텐셜  $v(r)$ 에 의해 다음과 같이 표시된다.

$$X = \int \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{v(r)}{kT} \right] \right\} dr \quad (40)$$

또한 X는 EV 파라미터의 한 종류인 z와 다음과 같은 관

계가 있다.

$$z = \left( \frac{3}{2\pi a_0^2} \right)^{3/2} \chi N^{1/2} \quad (41)$$

이 논문에서는 EV 파라미터로  $z$ 와 일대일 대응관계가 있는 선형 확장 파라미터( $\alpha$ )를 사용하였다. 이 파라미터는 세타 상태의 스프링 길이( $a_0$ )와의 비를 나타낸다.

**2.3.2. Nonlinear Spring Concept**

한편, Fixman 모델(10-12)이나 선형 점탄특성 고려시의 Ahn 과 Lee 모델(24-25)과는 달리 다음과 같은 NS 퍼텐셜로써 비선형 스프링 효과를 추가하여 고려하였다.

$$S = e^2 S^e = \frac{3kT}{2a_0^2} \sum_i |r_i - r_{i+1}|^2 \quad (42)$$

여기서  $S^e$ 는 유효 NS 퍼텐셜이고,  $e$ 는 뒤에서 설명하겠다. EV퍼텐셜(E)과 NS 퍼텐셜(S)의 합으로 표시되는 비드사이의 내부 퍼텐셜(U)을 나타내는  $G_p$ 를 다음과 같이 정의했다.

$$G_p = e^2 - 1 - \frac{z}{e^3} g_p \quad (43)$$

여기서  $g_p$ 는 상수이다.

NS 개념은 유동장에서 사슬의 변형에 따른 스프링 힘의 비선형 증가를 고려하는 PENE-P 모델의 힘상수를 정의하여 고려한다. 이 때, 사슬 한 개의 길이 확장에 따른 힘상수를 정의하여 사용하기도 하며 [15-16], Ahn 과 Lee [24-25]처럼 전 사슬의 무게 중심 반경(radius of gyration) 변화에 따른 힘상수를 정의하여 예측하기도 한다. 여기서는 아래와 같이 힘상수를 정의하겠다.

$$f = \frac{1}{(1 - \langle Q^2 \rangle / Q_0^2)} \quad (44)$$

여기서  $Q_0$ 는 비드와 비드사이의 스프링이 최대 확장 가능한 길이이다.

평형상태의 세타 용액에서 계산되는 비드사이의 거리의 제곱에[16] EV효과를 고려하여,  $\langle Q^2 \rangle$ 를 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\langle Q^2 \rangle = 3 \alpha^2 \frac{Q_0^2}{b+3} \quad (45)$$

$b$ 는 NS 파라미터로써 다음과 같다.

$$b = \frac{HQ_0^2}{kT} \quad (46)$$

위 식들에 의하여 HI, EV, NS를 동시에 고려한 이 모델에서는 유변학적으로 비드사이의 스프링의 길이가 다음과 같이 정의된다.

$$a^2 = \alpha^2 \frac{b-3(\alpha^2-1)}{b+3} a_0^2 = e^2 a_0^2 \quad (47)$$

여기서,  $e$ 는 동적 확장 파라미터(dynamic expansion parameter)로써, EV와 NS 파라미터의 함수 형태이다. 위 식의 두 번째 항에서 앞의 것은 평형 상태의 실제 고분자의 부피 팽창과 관련 있고, 중간항의 것은 동적 평형 상태에서 NS 영향을 나타낸다. 따라서,  $e$ 는 위 두 가지를 모두 고려하는 복합적인 파라미터로써, 유변장에서 결정되며 1보다 작을 수도 있다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. BSM의 선형 점탄성 예측**

물은 고분자 용액의 선형 점탄성 중 BSM 파라미터들에 따른 복소 점도의 크기와 위상차의 변화를 살펴보았다.

Fig. 1은 비드수의 영향을 보여준다. 일반적으로 유변학적 특성을 설명함에 있어 변형과 변형률이 심하지 않을 경우에는 비드수의 선택에 따라 크게 좌우되지 않는다. 이는 [25]에서 평형 상태에서 EV 파라미터( $\alpha$ )와 일

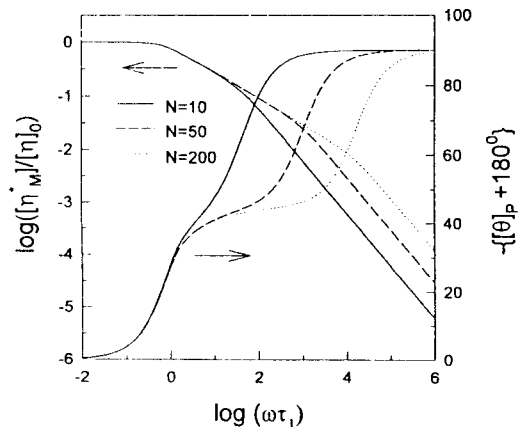


Fig. 1. Dimensionless magnitude and phase angle of complex viscosity vs. dimensionless frequency curves are shown at various values of  $N$ :  $h^* = 0$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $b = \infty$ .

대일 대응관계가 있는 또 다른 EV 파라미터인  $z$  증가에 따른 radius expansion factor ( $\alpha_s^2$ ) 증가 곡선이 비드수의 선택에 민감하지 않은 것에서도 충분히 알 수 있다. 진동수가 작을 때는 비드수에 거의 의존하지 않고 진동수가 커짐에 따라 크게 의존하고 있다. 이는 진동수가 커질수록 변형률이 커져 탄성 효과가 크게 나타나기 때문이다. 따라서 분자량에 따른 최적 비드수가 정해지며, Dumbbell Model로는 큰 분자량의 동적 점탄성을 설명하기가 어렵다는 것을 알 수 있다. 이 비드수는 중간 진동수 영역에서 위상차가 평평하게 나타나는 부분의 길이를 좌우한다.

이때 Fig. 2에서도 HI 파라미터에 따라 중간 진동수 영역에서 위상차가 평평하게 되는 부분의 길이가 좌우되는 것처럼 보인다. 그러나 평평한 부분이  $h^*$  증가에 따라 위상차가 작은 쪽에서 나타나고 있다는 점에서 비드수 효과와는 다르다.  $h^*$ 가 커짐에 따라 평평한 부분의 위상차가 대략 45°에서 35°로 떨어졌다. HI 파라미터는 영점전단점도와 분자량의 관계를 나타내는 Mark-Houwink식에서 그 분자량의 지수로부터 결정할 수 있으며 [25], 0과 0.25사이의 값을 갖는다. 여기서는 임의로 0.3까지 나타내 보았다.

최근에는 많은 논문들이 HI 효과와 더불어 EV 효과에 따른 점탄성을 설명하고 있다[27,30-32]. 이 논문에서는 EV 퍼텐셜을 정의한 확산식에서 출발하여 선형확장 파라미터  $\alpha$ 를 적용함으로써 EV 효과를 고려하였다. 실

제로 고분자는 평형 상태에서 용매와의 친화 정도로 인하여 자신의 영역이 확장되기도 하고 감소되기도 한다. Stokes' law에서 사슬 확장에 따른 부피 증가와 마찰 계수 증가가 같게 됨으로, EV효과에 따른 HI 파라미터 변화는 없다. 실제로 BSM에서는 분자량 증가에 따른 EV 효과 증가가 앞에서 언급한 HI 파라미터를 결정하는 Mark-Houwink 관계식에 영향을 주지 않는다. Fig. 2의 실선과 Fig. 3의 실선은 같은 경우로써 Fig. 3에서  $\alpha$ 증가는 Fig. 2에서  $h^*$ 가 작아지는 경향과 정성적으로 일치하는 것처럼 보인다. 실제로 Sammler와 Schrag[28]는 EV 효과 존재시 실험 값에서 얻은 것보다 작은  $h^*$ 를 사용하여 실험 데이터와 일치하는 결과를 얻었으나, BSM에서는 실험 값에서 얻은  $h^*$ 를 써야하며 또 이는 EV와는 관계가 없다.

Fig. 4는 NS 파라미터의 영향을 보여주는 그림이다.  $b$ 가 무한 값이면 선형 스프링이 되고, 또  $b \geq 300$ 에서는  $b = \infty$ 일 때와 마찬가지로 힘상수가  $f$ 가 거의 1의 값이므로 NS 효과가 두드러지게 나타나지는 않는다. 이 때 Fig. 4의 점선은 Fig. 3의 실선과 일치한다. 따라서 NS 효과의 고려는 선형 스프링으로 고분자 사슬을 고려할 때 EV 파라미터가 1보다 작아지는 경향과 일치한다. 하지만 좋은 용매에서  $\alpha$ 가 1보다 작다고 할 수는 없다.

3.2. 선형 점탄성 실험 데이터와의 비교

선형 점탄성 중 동적 전단유동복굴절 실험 데이터

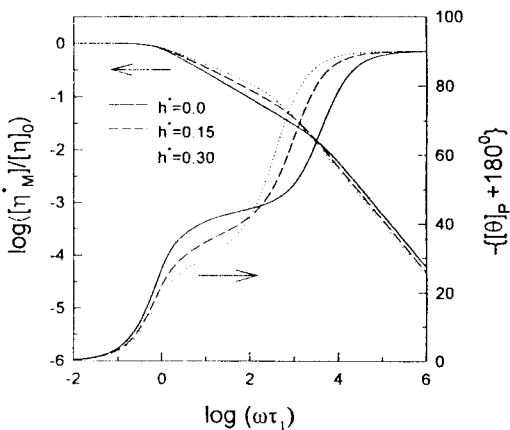


Fig. 2. Dimensionless magnitude and phase angle of complex viscosity vs. dimensionless frequency curves are shown at various values of  $h^*$ ;  $N = 100$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $b = \infty$ .

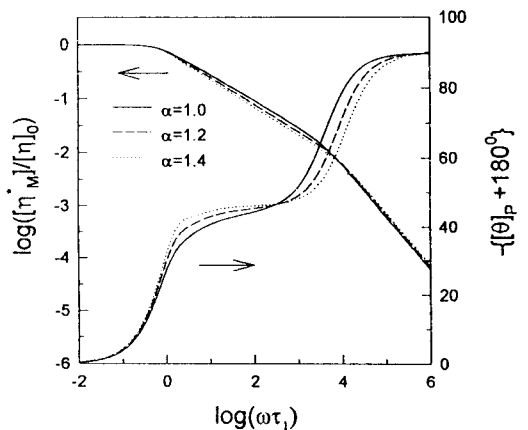
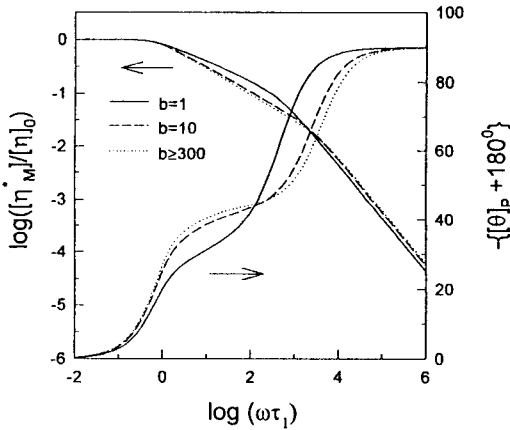


Fig. 3. Dimensionless magnitude and phase angle of complex viscosity vs. dimensionless frequency curves are shown at various values of  $\alpha$ ;  $N = 100$ ,  $h^* = 0.0$ ,  $b = \infty$ .



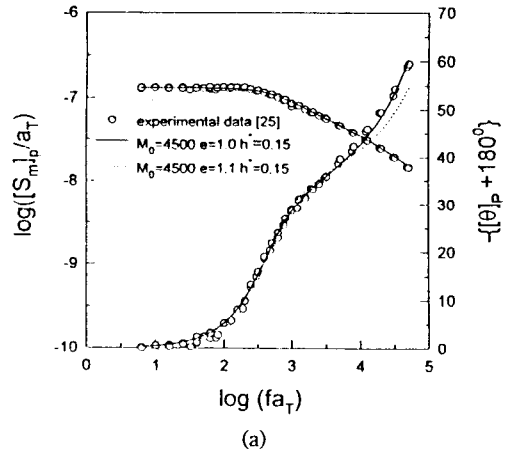
**Fig. 4.** Dimensionless magnitude and phase angle of complex viscosity vs. dimensionless frequency curves are shown at various values of  $b$ :  $N=100$ ,  $h^*=0.0$ ,  $\alpha=1.0$ .

( $S_p^*$ )와 BSM의 이론적 예측을 비교했다. 분자량이 111,000과 860,000인 atatic polystyrene이 250°C의 Aroclor 1248 용매에 녹아 있는 용액에서 농도를 0으로 외삽하여 얻은 결과로, 측정된 양에서 고분자의 기여 항은 순수 용매의 복굴절대신 용액의 진동수가 무한대일 때의 저장항( $S_{\infty}'$ )을 빼서 얻은 것이며, 여러 온도에서의 데이터를 시간-온도의 중첩원리를 이용하여 나타낸 것이다[28].

분자량에 관계없이 Polystyrene과 Aroclor 1248과의 관계에서는 Mark-Houwink식의 지수 값으로부터 HI 파라미터가 0.15로 결정되었으며[25], 그 관계가 적용된 분자량 범위 내에서는 변할 수 없다.

분자량이 111,000인 경우에는 다른 논문들[27-29]과 같은 값인 비드 분자량( $M_0$ )을 4500으로 취했다. 그리고 EV 파라미터( $\alpha$ )와 NS 파라미터( $b$ )의 함수 형태인 동적 확장 파라미터( $e$ )를 fitting 파라미터로 하여 결과를 비교하였다. Fig. 5(a)에서 보듯이  $e$ 가 1.0 일 때 실험 값과 매우 잘 일치하고 1.1 일 경우에는 어긋남을 보인다. Sammler와 Schrag는 polystyrene에 대하여 Aroclor는 좋은 용매(good solvent)이지만, 분자량이 300,000이 넘을 때 비로소 EV 효과가 감지된다고 했다[27]. 따라서  $\alpha$ 가 1에 매우 가까운 값일 것이고,  $b$ 가 수십 정도의 값이라면  $e$ 는 1에 가까운 값이 됨이 당연하다.

한편 EV 효과가 두드러지게 나타나는 분자량이



**Fig. 5.** Frequency dependence of infinite-dilution oscillatory flow birefringence properties for linear atactic polystyrenes:

- (a)  $M_w=111,000$  (P.I.=1.06) in Aroclor 1248;
- (b)  $M_w=860,000$  (P.I.=1.15) in Aroclor 1248.

860,000인 polystyrene용액에 있어서는 앞에서와는 달리  $M_0$ 를 6500으로 하였다. 비드수의 선택은 분자량에 따라 내부 자유도를 잘 표현할 수 있을 정도로 많아야 하고 Stokes' law를 적용할 수 있도록 비드 크기가 커야 하기 때문에 최적치가 존재하는데, 선형 사슬 고분자일 경우 양끝의 자유도는 중간 부분의 자유도 보다 크다. 따라서 분자량이 작을 때와 클 때가 동일한 조건으로 적용되는 것은 아니다. Fig. 5(b)에서 점선은 비드 분자량을 4500으로 한 경우인데, 그 어떤 값의 동적 확장 파라미터로도 잘 맞출 수가 없었다. 실제로 Sammler와 Schrag [28]는 EV효과가 나타나지 않는 작은 분



자량에 대해서는 분자량 분포와 관련하여 비드 분자량을 여러 가지로 계산하여 실험값과 비교하였고, EV 효과가 나타나는 큰 분자량에 대해서는 단지 앞의 비드 분자량들의 평균치를 사용했을 뿐이다. 그리고 이 때 EV 때문에 작아지는 HI 파라미터를 가정하는 방법으로  $h^*$ 를 0.125로 사용하여 실험값과 일치하는 결론을 얻었다. 하지만 앞에서도 밝혔듯이 이 시스템에서 분자량과 영점 전단 점도와의 관계에서 얻었던 HI 파라미터는 분자량에 상관없이 0.15이어야 한다.

Fitting에서 얻은  $e$ 만으로  $\alpha$ 와  $b$ 를 각각 결정할 수는 없고, 평형 상태에  $\alpha$ 를 구해야만  $b$ 를 결정할 수 있다. Fig. 5(b)의 실선에서  $\alpha$ 를 가정한 후에  $b$ 의 결정을 Table 1에 나타냈다. 또 다른 EV 파라미터  $z$ 와 radius expansion factor  $\alpha_s^2$ , 그리고 선형 확장 파라미터  $\alpha$ 와의 관계는 이 BSM에서 예측하는 관계이며, Domb과 Barrett의 실험식을 만족한다. 요컨대, light scattering등의 방법을 통하여  $\alpha$ 를 결정하면 선형 점탄성 실험에서  $e$ 를 구할 수 있으므로 NS 파라미터  $b$ 를 결정할 수 있다.

지금까지의 BSM 파라미터 결정법을 요약하면 다음과 같다.

Mark-Houwink 식의 지수값에 따라 HI파라미터가 결정된다. 즉 작은 전단 속도에서의 intrinsic viscosity가 분자량에 의존하는 정도로써 결정된다[25]. Fig. 1과 3.4의 진동수 vs. 위상차 곡선에서 보듯이 비드수의 영향은 높은 진동수 영역에서 크며 중간 진동수 부분의 평평한 부분의 길이를 좌우한다. 반면에 동적확장 파라미터,  $e(\alpha$ 와  $b$ 의 함수형태),는 다른 파라미터들이 일정

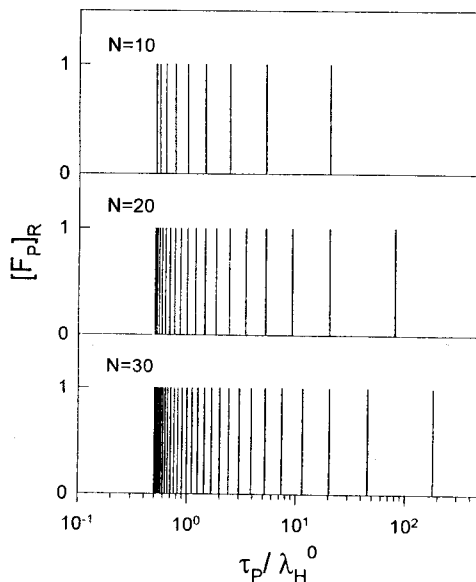
할 때 중간 진동수 영역에서 거의 변하지 않는 한 점을 중심으로 요동치는 특성을 보여준다. 따라서 HI 파라미터가 결정된 상황에서 Fig. 5에서 보듯이 비드수와  $e$ 를 모두 고려해야만 맞출 수가 있다. 즉, 진동수 vs. 위상차 곡선에서 비드수와  $e$ 를 fitting 파라미터로써 최적으로 찾으면 된다. 또, 광산란 실험등으로  $\alpha$ 를 정하면 (47)식에서  $b$ 를 결정해 낼 수 있다.

### 3.3. BSM의 완화시간 스펙트럼 고찰

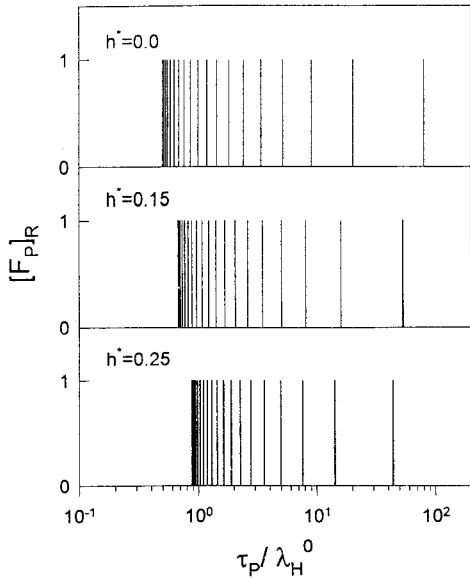
선형 점탄성에 관한 BSM 파라미터들의 영향은 완화 스펙트럼을 통해 보다 정확히 알 수 있다. BSM처럼 불연속 모드 완화시간으로 점탄성을 설명하는 모델들은 완화 스펙트럼도 불연속으로 나타나며, 이 스펙트럼을 표시할 때는 주로 (33)식의 F-형태의 완화 스펙트럼이 쓰인다. Fig. 6은 비드수(N)에 따른 영향을 보여주며, 이때 peak는  $N-1$ 개가 된다. 다른 BSM 파라미터들이 일정할 때, 비드수 증가에 따라 종말 완화시간(terminal relaxation time,  $\tau_1$ )은 커지며, 가장 작은 모드 완화시간( $\tau_{N-1}$ )은 일정한 값에 머물러 있다. 또 비드수가 10개의  $\tau_1$ , 20개의  $\tau_2$  그리고 30개의  $\tau_3$ 은 같은 값이다. 이는 정규형식화 과정에서 보면 모두 비드 10개의 거동과 관련이 있는 시간이며 동일함이 당연하다. Fig. 7은 유체

**Table 1.** Arbitrary distinctions of EV and NS parameters from dynamic expansion parameter( $e=1.06$ ) for linear atactic polystyrene in Aroclor 1248; ( $M_w=860,000$ , P.I.=1.06)

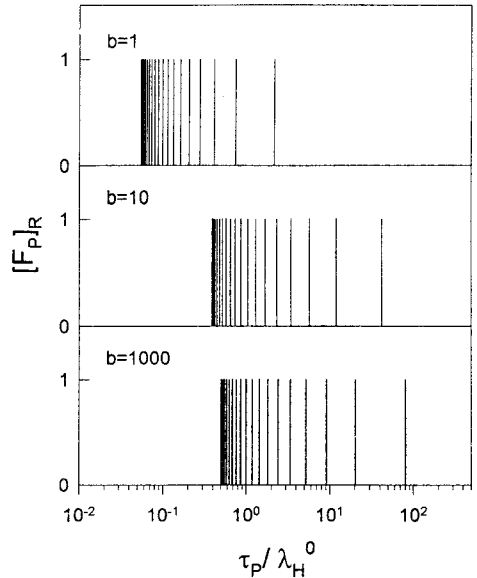
$\alpha$	$z$	$\alpha_s^2$	$b$
1.06	0.22	1.22	$\infty$
1.07	0.26	1.25	181.6
1.08	0.30	1.29	92.4
1.10	0.40	1.35	47.8
1.15	0.65	1.51	23.4
1.20	0.97	1.68	16.7
1.30	1.79	2.05	12.1
1.40	2.91	2.44	10.8
1.50	4.43	2.86	10.5



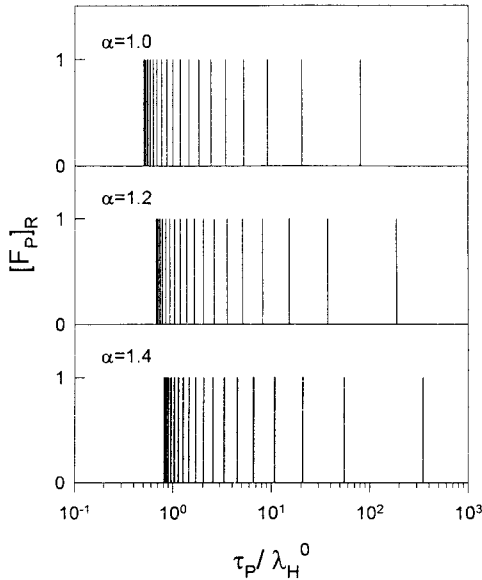
**Fig. 6.** Relaxation spectra predicted by bead-spring model at various values of  $N$ ;  $h^*=0.0$ ,  $\alpha=1.0$ ,  $b=1000$ ;  $\lambda_H^0$  is a fundamental time constant.



**Fig. 7.** Relaxation spectra predicted by bead-spring model at various values of  $h^*$ :  $N=20$ ,  $\alpha=1.0$ ,  $b=1000$ ;  $\lambda_H^0$  is a fundamental time constant.



**Fig. 9.** Relaxation spectra predicted by bead-spring model at various values of  $b$ :  $N=20$ ,  $h^*=0.15$ ,  $\alpha=1.0$ ;  $\lambda_H^0$  is a fundamental time constant.



**Fig. 8.** Relaxation spectra predicted by bead-spring model at various values of  $\alpha$ :  $N=20$ ,  $h^*=0.15$ ,  $b=1000$ ;  $\lambda_H^0$  is a fundamental time constant.

이는 non free draining case로 접근할수록 고분자가 하나의 덩어리처럼 움직이려고 하기 때문에 완화시간대는 좁아짐을 알 수 있다. Öttinger와 Zylka는 완화 스펙트럼에 HI의 영향만을 살펴봄에 있어, 이 논문에서와는 달리 모드 완화시간의 비대각 항까지를 고려하여 계산했다[36]. 결과적으로 그들은 모드 완화시간의 비대각 항은 대각 항에 비하여 별 차이가 없으며, 그 때의 가중치는 대각 항에 비하여 무시할 정도로 작다는 것을 계산해냈다. 따라서 이 논문에서 대각 항에 모드 완화시간이 집중되어 있다고 가정한 것과 결과적으로는 차이가 없다.

Fig. 8에서 보듯이 선형 확장 파라미터( $\alpha$ )가 커지면 종말 완화시간으로 갈수록 그 영향이 크게 나타난다. 이는 EV에 의해 구슬 사이의 길이가 조금 늘어나면 전체적으로는 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이 완화 스펙트럼을 통해 BSM 파라미터의 영향을 살펴봄에 있어 특이할 만한 사실은 Fig. 7과 Fig. 8에서 보듯이 HI의 영향과 EV의 영향은 서로 독립적이라는 것을 확실히 알 수 있다. Fig. 9에서는 비선형 스프링 파라미터 ( $b$ )가 작아질 수록, 즉 스프링이 점점 stiff해질수록 완화시간대는 좁아지며, 아주 작은 시간대로 이동함을 알 수 있다.

역학적상호 작용이 완화시간에 미치는 영향을 보여준다.  $h^*=0.0$ 인 경우는 free draining case로 Rouse 모델과 같고,  $h^*$ 가 커질수록  $\tau_1$ 은 작아지고  $\tau_{N-1}$ 은 커지고 있다.

Öttinger와 Zylka [36]처럼  $m$ 가지의 비선형 효과가 포함될 때, 정규형식화에 의한 완화 스펙트럼을 넓은 영역에서 고찰함에 있어, 모드 완화시간이  $(N-1)^{m+1}$ 가지가 되기 때문에 계산상 비드수가 큰 경우에 대해서는 불가능해진다. 하지만 이 논문에서는, 앞서서도 언급하였듯이 모드 완화시간의 비대각항의 영향은 무시할 만한 것이므로, 비대각 항을 무시하여 효과적으로 HI, EV와 NS를 동시에 고려했다. 지금까지 BSM을 통하여 많은 논문들이 고분자의 완화 현상을 보다 정확히 설명하기 위하여 많은 비선형 BSM 파라미터들을 도입하였고, 이들을 보다 정확히 계산해 내기 위하여 여러 가지 방법론을 제시해왔다. 그러나 이러한 일련의 연구 방향은 완화 스펙트럼에서 완화시간축에 상당히 많은 모드 완화시간을 배치하는 것에 지나지 않는다. 따라서 실제 고분자의 완화시간을 불연속적으로 완벽히 묘사할 수가 있는가에 대한 의문이 제기되지 않을 수 없다.

### 3.4. BSM의 장단점

최근에 Sahouani 와 Lodge는 BSM의 종합적인 고찰으로써, EV 효과가 나타나는 동적 점탄성의 예측 방법으로 기존의 여러 접근 방법의 분자 이론을 비교하였다 [30]. 그들은 Sammler 와 Schrag처럼 EV 효과가 나타날 때, 작은  $h^*$ 를 사용하는 것[28]은 임시 방편의 적용방법이며 물리적으로도 일관성이 없다고 지적하였다. 또 eigenvalues 계산에 EV 효과를 도입하는 Pitsyn-Eizner의 접근 방법의 대안으로, EV 효과가 나타날 때 비드간 거리를 새로 계산하는 방법의 Uniform Expansion method, Modified Blob 모델 그리고 Renormalization Group method를 서로 비교하였다. 또 Doi와 Edward의 정적 상태에서의 양상을 동적 상태에서도 적용할 수 있다는 동적 Scaling 방법도 위의 방법들과 비교하였다. 그리고 위의 방법들 중 Renormalization Group method를 BSM에 적용하는 방법을 통해 비드간 거리를 계산하는 경우가 가장 나은 방법이며, 정적 상태나 동적 상태 모두에 정량적으로 좋은 결과를 얻을 수 있다고 주장했다. 하지만 위의 것들은 EV 효과를 비드간 거리에 임시 방편으로 적용하여 고려하고 있다. 본 논문에서는 EV 퍼텐셜에서부터 출발하여 전체적으로 고려하고 있을 뿐만 아니라[24-25], NS도 동시에 고려하고 있으므로 훨씬 나은 방법이다.

결론적으로 그들은 BSM이 많은 flexible polymer의

유변특성을 설명하는데 성공적으로 이용되어 왔으나, 아직까지는 다음과 같은 세 가지 약점이 있음을 지적하였다. 첫째, EV를 설명하지 못한다. 둘째, 유한한 전단 속도에 따른 전단 박화 현상 등을 설명하지 못한다. 셋째, 단량체 단위에서의 역학을 설명하지 못한다. 위의 세 가지 약점 중 첫째와 둘째는 Ahn과 Lee [24-25]가 Fixman과 Öttinger의 모델을 결합하여 HI뿐만 아니라, EV 와 NS를 동시에 고려함으로써 그렇지 않음을 보였고, 본 논문에서도 시간에 의존하는 선형 점탄 특성의 예측에 앞서서의 개념들을 도입해 정량적으로도 실험값을 잘 설명할 수 있음을 보였다. 하지만, 세번째 약점은 큰 분자량의 고분자에 대한 유변특성을 살피는데 있어, 계산 시간 등 여러 가지 면에서 아직은 단순화하는 근사법이 바람직하고, 뭉은 용액 속의 용매와 고분자 부분과의 관계에서 그 접촉면 근처에서의 역학 관계까지를 따져서 순수한 고분자의 기여정도를 밝혀내는 것은 매우 어려우며, 또 다른 새로운 개념으로 해결 해야할 과제라 생각한다.

## 4. 결 론

비드수(N), 유체역학적 상호작용(HI), 배제 부피(EV)와 비선형 스프링(NS)의 영향을 동시에 고려하여 뭉은 고분자 용액의 선형 점탄성을 살펴보았다. 위 BSM 파라미터중 어느 하나라도 고려하지 않았을 때는 나머지 파라미터들의 자체적 불일치를 가져올 수 있었다.

선형 점탄성 중 복소 점도의 크기와 위상차의 변화를 통해 살펴본 BSM 파라미터의 특징은 다음과 같았다.

1. 비드수가 클수록 중간 진동수 영역에서 위상차가 평평하게 나타나는 부분이 길어지며, 같은 시스템에서 분자량 증가율과 비드수 증가율이 꼭 일치하는 것은 아니다.

2. HI 파라미터는 Mark-Houwink 식에서 그 지수 값으로부터 구해지며, 고분자와 용매가 결정되면 하나의 값으로 결정된다.

3. 분자량이 클 때 좋은 용액에서는 EV 파라미터가 1보다 커지며, HI 파라미터와는 서로 독립이지만, HI 파라미터가 작아지는 경우와 정성적으로 일치하는 것처럼 보인다.

4. NS 파라미터는 300이하의 작은 값일 때 그 영향이 나타나며, 0으로의 극한 값에서의 결과는 rigid 모델의

결과와는 다르다. 또한  $b$ 가 작아 질 때와  $\alpha$ 가 작아질 때의 경향이 정성적으로 일치한다.

진동수에 따른 선형 점탄성 실험 데이터에서 BSM 파라미터는 다음과 같이 구할 수 있었다.

1. 위상차가 평평하게 나타나는 부분의 길이로부터 비드수를 구하고,
2. Mark-Houwink 식의 지수 값으로부터 HI 파라미터를 결정하며,
3. Fitting 파라미터로써 동적 확장 파라미터( $e$ )를 정한다.
4. 한편, 평형 상태에서 배제 부피를 측정하여 EV 파라미터가 결정되면,  $e$ 의 관계식에서 NS 파라미터를 분리한다.

BSM의 불연속 완화시간 스펙트럼에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 사항을 알 수 있었다.

1. 비드수 10개의  $\tau_1$ , 비드수 20개의  $\tau_2$  그리고 비드수 30개의  $\tau_3$ 은 비드수에 관계없이 연속된 비드 10개의 거동과 관련이 있는 시간이며, 따라서 모두 같게 나타났다.
2. HI 파라미터가 커질수록 non-free draining case로 접근하며, 완화 시간대가 좁아졌다.
3. EV 파라미터가 커질수록 모드 완화시간이 커졌으며, 종말 완화 시간 쪽에서 영향이 크게 나타났다.
4. NS 파라미터가 작아질수록 stiff한 스프링이 되며, 완화시간대가 작은 쪽으로 이동했다.

BSM은 거시적 관점에서 완화 스펙트럼이 연속적일 것이라는 일반적인 가정에는 위배되지만, 예측하는 완화 현상이 어느 정도 타당하고, 계산하는데 수월하므로 하나의 모델로써 훌륭하다. 그리고 각 BSM 파라미터 효과의 차이점은 모듈러스에서 보다는 완화시간 스펙트럼에서 더욱 선명하다.

## 기 호

$a$	: equilibrium end-to-end distance of a single link
$a_0$	: unperturbed length of a single link
$b$	: nonlinear spring parameter
$b_p$	: boson creation vector
$b_p^+$	: boson annihilation vector
$c$	: concentration of polymer solution
$C$	: stress optic coefficient

$D$	: diffusion tensor
$E$	: excluded volume potential
$e$	: dynamic expansion parameter
$f$	: force constant
$F(\tau)$	: relaxation time spectrum
$G_p$	: expectation value of the intersegmental force constant
$G(t)$	: relaxation modulus
$G'$	: storage modulus
$G''$	: loss modulus
$H$	: Hook's spring constant
$H(\tau)$	: relaxation time spectrum
$h^*$	: hydrodynamic interaction parameter
$k$	: Boltzmann's constant
$\kappa$	: strain rate tensor
$\kappa$	: component of strain rate tensor
$M_w$	: molecular weight of polymer
$M_0$	: mass of bead
$N$	: bead number
$N_0$	: Avogadro's number
$n$	: number of polymer molecules in unit volume
$Q_0$	: maximum possible extension length of a single link
$R$	: universal constant
$r_i$	: position vector of $i$ -th bead
$r_{ij}$	: distance vector between $i, j$ beads
$S$	: spring potential
$S^e$	: effective intersegmental potential
$S_p^*$	: polymer contribution to rheo-optic coefficient
$T$	: Oseen-Burgers tensor
$U$	: total intersegmental potential
$U_p$	: contraction form of complex tensor equation
$V_p$	: contraction form of complex tensor equation
$t$	: time
$v^0$	: unperturbed solvent flow field
$X$	: binary cluster integral
$z$	: excluded volume parameter

**Greek Letters**

- $\alpha$  : linear expansion factor
- $\alpha_s^2$  : radius expansion factor
- $\dot{\gamma}^0$  : maximum strain
- $\dot{\gamma}$  : shear rate
- $\dot{\gamma}^*$  : complex shear rate
- $\delta$  : delta function
- $\Delta n_p^*$  : polymer contribution to complex birefringence
- $\nabla$  : gradient
- $\nabla^T$  : transpose of  $\nabla$
- $\zeta$  : bead friction coefficient
- $\eta_s$  : solvent viscosity
- $\eta_0$  : zero shear viscosity
- $\eta^*$  : complex viscosity
- $\theta$  : phase angle
- $\Lambda_p$  : diffusion force tensor
- $\bar{\Lambda}_p$  : expectation mean value of  $\Lambda_p$
- $\lambda_H^0$  : fundamental relaxation time( $\frac{\zeta}{4H}$ )
- $\rho$  : normalized distribution function
- $\sigma$  : stress tensor
- $\tau_p$  : normalized relaxation time
- $\Psi$  : configuration distribution function
- $\omega$  : frequency

**Superscripts**

- x : (1,1) component of a matrix
- y : (2,2) component of a matrix
- c : (1,2) or (2,1) component of a matrix
- s : representation of symmetrical matrix

**Subscripts**

- p : P-th normal mode in normal coordination

**Acronyms**

- BSM : Bead-Spring chain Model
- EV : Excluded Volume
- HI : Hydrodynamic Interaction
- NS : Non-Linear Spring

**참고문헌**

1. R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids," Vol. 2, 2nd edn., Wiley, New York, 1987.
2. J.K. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers," 3rd edn., Wiley, New York, 1980.
3. M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics," Oxford University Press, New York, 1986.
4. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper and Row, New York, 1971.
5. R.G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions," Butterworths, Boston, 1988.
6. M.C. Williams, *AIChE J.*, **21**, 1 (1975).
7. P.E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
8. J.G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
9. B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
10. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3831 (1965).
11. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3831 (1965).
12. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 785 (1966).
13. H.R. Warner, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 379 (1972).
14. R.L. Christiansen and R.B. Bird, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **3**, 161 (1977/1978).
15. R.B. Bird, P.J. Dotson and N.L. Johnson, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **7**, 213 (1980).
16. J.M. Wiest, L.E. Wedgewood and R.B. Bird, *J. Chem. Phys.*, **90**, 587 (1988).
17. R.C. Armstrong, *J. Chem. Phys.*, **60**, 729 (1974).
18. J.M. Wiest and R.I. Tanner, *J. Rheology*, **33**, 281 (1989).
19. W. Zylka and H.C. Öttinger, *Macromolecules*, **24**, 484 (1991).
20. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **86**(6), 3731 (1987).
21. H.C. Öttinger, *J. Chem. Phys.*, **90**(1), 463 (1989).
22. L.E. Wedgewood and H.C. Öttinger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **27**, 245 (1988).
23. H.C. Öttinger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **26**, 207 (1987).
24. K.H. Ahn and S.J. Lee, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **43**, 143 (1992).
25. K.H. Ahn, J.L. Schrag and S.J. Lee, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **50**, 349 (1993).
26. G.B. Thurston and A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*,

- 46, 4881 (1967).
27. R.L. Sammler and J.L. Schrag, *Macromolecules*, **22**, 3435 (1989).
28. R.L. Sammler, C.J.T. Landry, G.R. Woltman and J.L. Schrag, *Macromolecules*, **23**, 2388 (1990).
29. S. Amelar, C.E. Eastman, R.L. Morris, M.A. Smeltzly and T.P. Lodge, *Macromolecules*, **24**, 3505 (1991).
30. H. Sahouani and T.P. Lodge, *Macromolecules*, **25**, 5632 (1992).
31. T.P. Lodge, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1480 (1993).
32. Y. Miyaki and H. Fujita, *Macromolecules*, **14**, 742 (1981).
33. S.H. Yoon, K.H. Ahn and S.J. Lee, *The Korean J. of Rheology*, **4**, 127 (1992).
34. R.B. Bird and H.C. Öttinger, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 371 (1992).
35. J.E. McAdams and M.C. Williams, *Rheologica Acta*, **25**, 102 (1986).
36. N.W. Tschoegl, "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior," Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1989.
37. H.C. Öttinger and W. Zylka, *J. Rheol.*, **36**, 885 (1992).