

<연구논문>

단순전단유동에서 Doi-Edwards 모델의 불안정성

권 영 돈

성균관대학교, 섬유공학과
(1998년 7월 24일 접수)

Hadamard Instability of the Doi-Edwards Model in Simple Shear Flow

Youngdon Kwon

Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University
(Received July 24, 1998)

요 약

본 연구에서 Doi-Edwards 점탄성 조성방정식의 Hadamard 안정성 분석을 행하였다. Hadamard 안정성은 방정식의 탄성 성질과 연관되는 특성으로, 파장이 짧고 진동수가 큰 파동에 의한 외란 하에서 식의 안정성을 의미한다. 먼저 안정성을 위한 일반 3차원 조건을 수립하고, 단순한 1차원과 2차원 외란 하에서 필요조건을 구하였다. Doi-Edwards 이론을 따르는 물질의 단순전단유동을 고려함에 의하여 순간 전단변형률이 1.8786을 넘어설 때 파장이 짧고 진동수가 큰 외란에 의하여 불안정성이 나타남이 증명되었다. 이 안정성의 임계치는 실제 고분자공정 뿐 아니라 실험실에서도 쉽게 도달할 수 있는 값으로, 이와 같은 불안정 유동은 microphase separation과 같은 물리적 현상과는 관련이 있다는 증거가 없으므로, 조성방정식 자체가 지니는 수학적 모순점에 기인한 것이라 할 수 있다.

Abstract— In this study, the Hadamard stability of the Doi-Edwards model is analyzed. The Hadamard stability implies the stability of the equation under the disturbance of short and high frequency wave, hence it is related to the elastic property of the constitutive model. First, the general condition for 3-D stability is established, and then some necessary conditions are obtained by considering 1-D and 2-D disturbances. In the case of simple shear flow of the viscoelastic liquid obeying the Doi-Edwards theory, the set of equations exhibits instability when the instantaneous shear strain exceeds the value of 1.8786. This critical value of shear strain can be easily achieved in experiments as well as in polymer processing. This unstable behavior is not at all associated with such physical phenomenon as microphase separation, and it is simply mathematical inappropriateness possessed by the constitutive equation.

Keywords: Viscoelasticity, Doi-Edwards model, Reptation, Hadamard instability, Simple shear flow

1. 서 론

유변학(rheology)의 역사는 그리 오래되지 않으나, 점탄성 유체(viscoelastic liquid)에 대한 조성방정식(constitutive equation 또는 점탄성 모델)의 연구에서는 지금까지 수많은 논란이 있어왔다. 여러 학자들이 비뉴턴유체(non-Newtonian fluid)에 관한 조성방정식을 유도하였으나, 아직까지 fundamental한 모델이라고 여겨지는 것은 없으며, 따라서 수십개 이상의 식이 어떠한 선택기준 없이 고분자공정의 모델링에 사용되고 있다. 하지만 많은 점탄성 모델이 불안정 또는 비상식적 거동을 하는 것이 관찰되어 최근의 여러 연구결과에서 보고된 바 있으며, 이것은 현재 활발히 진행되고 있는 고분자공정의 모델링과 그 결과에 심각한 의구심을 불러 일으킨다.

지금까지 수십년간 역학, 수학, 열역학, 그리고 분자물리학의 관점에서 점탄성 모델을 유도하고자 하였다. 각각의 시도는 나름대로 장점과 단점을 지니고 있으며, 이러한 연구에 의하여

invariance principle 등의 중요 법칙이 발견되었다. 최근 들어 통계역학의 발전과 함께 고분자 유체의 거동을 분자내 또는 분자간의 동역학으로 해석하는 물리학적 관점에 의한 조성방정식의 연구가 큰 관심을 끌게 되었다. 초기에는 Kargin, Slonimsky, Kirkwood, Riseman, Rouse, Zimm 등이 희박 용액에 대한 연구를 수행하였다[1]. 또한 농후 고분자 용액의 경우에는 분자쇄(polymer chain)의 집합을 분자쇄 간의 "temporary network"로 풀이하여 생각하였고[2], 이에 근거하여 Green과 Tobolsky[3], Lodge[4], 그리고 Yamamoto[5-7] 등이 조성방정식을 제시하였다. 이 아이디어는 de Gennes[1], Edwards[8], 그리고 Doi와 Edwards에[9-12] 의해 소위 "reptation"이란 개념으로 더욱 발전되었다. 이 이론은 고분자쇄 간의 엉킴(entanglement)을 고려하기 위하여, 주위 다른 분자쇄에 의하여 이루어진 "tube"를 따라 분자가 움직임을 가정하고 이를 통계역학적으로 계산하여 모델식을 유도한다.

이러한 통계역학적 방법으로부터 유도된 모델은 식 내의

상수들이 원칙적으로 분자량이나 chain end-to-end distance와 같은 분자상수로부터 정하여지며, 거시적 변수들(예를 들면 변형률이나 응력)이 직접 분자의 거동을 설명할 수 있다는 면에서 큰 장점을 지니고 있다. 또한 이들은 지금까지 선형 또는 약한 비선형 유동 하에서의 고분자 유체에 대한 점탄성 거동을 기술하는 데에는 성공적이었다고 할 수 있다. 하지만 심한 비선형 유동장에서 실험결과와의 불일치가 매우 크고, 최근 수학적 해석과 수치모사에서 심한 불안정 거동이 보고되었다. 이러한 비정상적 거동의 원인은 아직 불분명한 상태에 있으며, 이에 대한 연구가 조성방정식의 연구와 함께 수행되어야 할 것이다. 만일 이러한 거동의 근원이 잘못된 가설에 의한 것이라면 그 가설에 대한 타당성에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다.

본 논문에서는 분자물리학의 관점에서 유도되어 현재 많은 주목을 받고 있는 Doi-Edwards 모델의[9-12] 불안정 거동(ill-posedness 또는 non-evolutionarity)에 대하여 논하고자 한다. 점탄성 물질의 조성방정식에 대하여 크게 나누면 Hadamard와 dissipative 불안정성이 있으며, 그 안정성 조건은 매우 엄격하여 분석된 20여 개의 모델식 중에서 단지 Leonov, upper-connected Phan Thien-Tanner, FENE 모델만이 모든 조건을 만족시키며 최근 증명되었다[13]. 불안정한 조성방정식은 고분자공정에서 적용되는 높은 Deborah number 유동의 모델링 시 해의 발산을 나타내어 원하는 결과를 얻을 수 없게 한다. 비록 여러 가정(inertialess assumption 등) 하에서 안정한 해를 구하였다 할지라도 만약 이 유동영역이 불안정 영역에 속해 있다면, 얻어진 해의 타당성은 인정될 수 없다. 왜냐하면 비록 아무리 작은 관성력일지라도 실제 계산에 고려된다면 수치해석에 사용된 계산과정은 발산을 하게 되어 해를 구할 수 없기 때문이다. 여기에서는 Doi-Edwards 모델의 Hadamard 불안정성에 초점을 맞추어 분석을 행한다. 이는 짧은 파장과 높은 진동수의 파동에 의한 외란(disturbance) 하에서 해의 불안정성을 의미한다. 이 Hadamard 불안정성은 방정식의 빠른 응답에 관련된 성질에 의하여 좌우되며, 따라서 방정식의 탄성항에 의하여 결정된다. Doi-Edwards 모델로부터 유도된 Marrucci[14] 또는 Larson[15], 그리고 Currie[16] 모델에 대하여 이미 심한 불안정성이 보고된 바 있다[13]. 따라서 그들의 모체인 Doi-Edwards 모델에서 불안정성의 존재 가능성이 매우 높다 하겠다. 우리는 먼저 Doi-Edwards 이론을 따르는 점탄성 유체의 비압축성, 등온 유동 하에서 일반적인 3차원 안정성 조건을 수립하고, 그 후 몇가지의 특정 상황을 고려하여 상대적으로 단순한 안정성의 필요조건을 구하여 조성방정식의 분석을 행한다.

2. 이 론

소위 "independent alignment"의 근사법을 사용한 Doi-Edwards 모델은 다음과 같다:

$$\underline{\underline{\sigma}} = -P \underline{\underline{\delta}} + G_c \int_{-\infty}^t \frac{\partial \Psi(t-t_1)}{\partial t_1} \cdot \underline{\underline{Q}}(\underline{\underline{E}}(t, t_1)) dt_1,$$

$$\Psi(t) = \sum_{p: \text{odd}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right), \quad Q_{ij}(\underline{\underline{E}}) = \left\langle \frac{(E_{i\alpha} u_\alpha)(E_{j\beta} u_\beta)}{|\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{u}}|^2} \right\rangle_0,$$

$$\frac{d}{dt} \underline{\underline{E}}(t, t_1) = (\underline{\underline{V}} \underline{\underline{v}})^T \cdot \underline{\underline{E}}(t, t_1), \quad m(t-t_1) = \frac{\partial \Psi(t-t_1)}{\partial t_1}. \quad (1)$$

여기에서 τ_d 는 완화시간(relaxation time), G_c 는 탄성계수의 의미를 지니는 분자 상수(molecular parameter)들이다. $\langle \cdot \rangle_0 = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi} \sin \phi d\theta d\phi$ 는 configuration space에서의 평균량을 의미하며, 3차원 공간 상의 단위 vector를 표시하는 $\underline{\underline{u}}$ 는 구면좌표계(spherical coordinate)에서 $u_1 = \sin\phi \cos\theta$, $u_2 = \sin\phi \sin\theta$, 그리고 $u_3 = \cos\phi$ 의 요소를 갖는다.

식 (1)의 조성방정식은 다음의 운동방정식, 연속방정식과 함께 점탄성 유동거동 해석의 완성된 계를 이룬다:

$$\rho \frac{d\underline{\underline{v}}}{dt} = \underline{\underline{\nabla}} \cdot \underline{\underline{\sigma}}, \quad \underline{\underline{\nabla}} \cdot \underline{\underline{v}} = 0. \quad (2)$$

위의 식 (1)과 (2)에 다음 형태의 짧은 파장과 높은 진동수를 갖는 파동으로 외란(disturbance)을 가한다:

$$\{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\} \Rightarrow \{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\} + \{\delta\underline{\underline{\sigma}}, \delta\underline{\underline{Q}}, \delta\underline{\underline{E}}, \delta\underline{\underline{v}}, \delta p\},$$

$$\{\delta\underline{\underline{\sigma}}, \delta\underline{\underline{Q}}, \delta\underline{\underline{E}}, \delta\underline{\underline{v}}, \delta p\} = \varepsilon \{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\} \exp\{i(\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{x}} - \omega t)/\varepsilon^2\} \quad (3)$$

물론 $\{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\}$ 는 일반 유동하에서 주어진 조건(초기조건과 경계조건 등)을 만족시키는 해를 가정한다. $\{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\}$ 는 각 변수의 해에 가해진 외란의 진폭을 의미하며, ε 은 미소 진폭을 표시하고 ($|\varepsilon| \ll 1$), 이는 또한 가해진 파동이 짧은 파장과 높은 진동수를 갖음을 의미하기도 한다. $\underline{\underline{k}}$ 는 wave vector, 그리고 ω 는 각진동수(angular frequency)이다.

선형 안정성 해석(linear stability analysis)을 위하여 ε 에 대한 가장 낮은 차수의 항만을 고려하면

$$\rho \Omega^2 \bar{v}_j = -\bar{\sigma}_{jm} k_m, \quad k_m \bar{v}_m = 0,$$

$$E_{mj} \bar{v}_i k_m + \Omega \bar{E}_{ij} = 0, \quad \bar{\sigma}_{ij} = -P \bar{\delta}_{ij} + G_c \int_{-\infty}^t m(t-t_1) \bar{Q}_{ij} dt_1,$$

$$\bar{Q}_{ij} = \left\langle \frac{1}{|\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{u}}|} (e_i u_m \bar{E}_{jm} + \bar{E}_{im} u_m e_j - 2e_i e_j e_m \bar{E}_{mn} u_n) \right\rangle_0,$$

$$e_i = \frac{u_m E_{im}}{|\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{u}}|}, \quad (4)$$

이 된다. $\Omega = \omega - \underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{v}}$ 는 유동장 $\underline{\underline{v}}$ 에 의한 Doppler shift가 고려된 진동수를 의미하며, 진폭 \bar{Q}_{ij} 와 \bar{E}_{ij} 는 t_1 의 함수이다. 위의 식에서 외란의 진폭을 나타내는 $\{\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{E}}, \underline{\underline{v}}, p\}$ 를 모두 소거하면 다음의 dispersion 관계식을 얻는다:

$$\rho \Omega^2 \bar{v}_j \bar{v}_j = G_c \int_{-\infty}^t m(t-t_1) B_{ijmn} \bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n dt_1. \quad (5)$$

여기에서 물질의 비압축성 조건에서 얻어지는 $k_m \bar{v}_m = 0$ 를 사용하면 B_{ijmn} 은

$$B_{ijmn} = \left\langle \frac{u_\alpha u_\beta}{|\underline{E} \cdot \underline{u}|^2} \left\{ \delta_{im} E_{j\alpha} E_{n\beta} - \frac{2u_k u_l}{|\underline{E} \cdot \underline{u}|^2} E_{i\alpha} E_{j\beta} E_{mk} E_{nl} \right\} \right\rangle_0 \quad (6)$$

으로 표시된다.

위의 dispersion 관계식 (5)으로부터 논문[13]의 방법을 적용하면 다음의 Hadamard 안정성에 관한 필요, 충분조건을 얻게 된다:

$$B_{ijmn} \bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n > 0. \quad (7)$$

즉 안정성을 위한 부등식 (7)의 충분성(sufficiency)은 명백하다. 필요성(necessity)의 증명을 위해, 임의의 계단파 변형(step strain) 후의 응력완화(stress relaxation)를 고려하면 식 (5)는 (부록 참조)

$$\rho \Omega^2 \bar{v}_j \bar{v}_i = G(t) B_{ijmn} \bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n \quad (8)$$

이 되며, 여기에서 $G(t) = G_e \sum_{p: \text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp(-p^2 t / \tau_p^2)$ 는 완화탄성계수(relaxation modulus)를 나타낸다. 따라서 안정성을 위하여 식 (7)은 필요조건도 됨을 알 수 있다.

편의상 식 (6)에서 정의된 fourth rank tensor B_{ijmn} 을 다음의 형태로 변환한다:

$$B_{ijmn} = -2A_{ijmn} + \delta_{im} \lambda_{jn}, \quad A_{ijmn} = \langle e_i e_j e_m e_n \rangle_0, \quad \lambda_{ij} = \langle e_i e_j \rangle_0, \quad (9)$$

여기에서 새로이 정의된 A_{ijmn} 은 첨자(index)간의 대칭성(symmetry)에 의하여 다음 15개의 독립된 요소(independent entry)를 갖는다:

$$\begin{cases} \Lambda_{1111}, \Lambda_{2222}, \Lambda_{3333}, & \{1\} \\ \Lambda_{1112}, \Lambda_{1113}, \Lambda_{1222}, \Lambda_{1333}, \Lambda_{2223}, \Lambda_{2333}, & \{4\} \\ \Lambda_{1122}, \Lambda_{1133}, \Lambda_{2233}, & \{6\} \\ \Lambda_{1123}, \Lambda_{1233}, \Lambda_{1223}, & \{12\} \end{cases} \quad (10)$$

그리고 괄호 안의 수는 각 요소의 중복수(multiplicity)를 나타낸다.

Doi-Edwards 모델에 대하여 구하여지는 fourth rank tensor B_{ijmn} 의 복잡성 때문에 완전한 3차원 분석은 현재 어려운 상태이고, 따라서 이제부터 간단한 1, 2차원 외란의 경우만을 택하여 상대적으로 단순한 몇 가지의 필요조건을 구한다.

1차원 외란 (1-D disturbance)

$\bar{v}_1 = 1, k_2 = 1, \bar{v}_2 = \bar{v}_3 = k_1 = k_3 = 0$ 의 1차원 외란 하에서 식 (7)은 $B_{ijmn} \bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n = -2A_{1122} + \lambda_{22} > 0$ 으로 바뀌어지며,

첨자(index)의 permutation에 의하여

$$-2A_{ijij} + \lambda_{ij} > 0 \quad (\text{no sum on } i \text{ and } j, \text{ and } i \neq j) \quad (11)$$

의 조건을 얻게 된다.

2차원 외란 (2-D disturbance)

$\bar{v}_1 = k_1 = 0, k_3 = -\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_3} k_2$ ($\because \bar{v}_m k_m = 0$)의 2차원 외란을 고려

하면 식 (7)은

$$-\frac{1}{\bar{v}_2^2 k_2^2} B_{ijmn} \bar{v}_i k_j \bar{v}_m k_n = 2A_{2222} + 2A_{3333} + 4 \left(x - \frac{1}{x} \right)$$

$$(A_{2333} - A_{2223}) + 2 \left(x^2 - 4 + \frac{1}{x^2} \right) A_{2233} - \left(x + \frac{1}{x} \right)$$

$$\left(x \lambda_{33} - 2\lambda_{23} + \frac{1}{x} \lambda_{22} \right) < 0 \quad (-\infty < x = \bar{v}_2 / \bar{v}_3 < \infty) \text{로 되며, 다시}$$

첨자(index)의 permutation에 의하여

$$2A_{ijij} + 2A_{jjij} + 4 \left(x - \frac{1}{x} \right) (A_{ijij} - A_{jjij}) + 2 \left(x^2 - 4 + \frac{1}{x^2} \right) A_{ijij} -$$

$$\left(x + \frac{1}{x} \right) \left(x \lambda_{ii} - 2\lambda_{ij} + \frac{1}{x} \lambda_{jj} \right) < 0$$

$$(\text{no sum on } i \text{ and } j, i \neq j, -\infty < x < \infty) \quad (12)$$

의 일반조건을 얻게 된다.

식 (11)과 (12)에서 표현된 부등식은 각각 1차원과 2차원의 외란 하에서 Hadamard 안정성을 위하여 요구되는 필요조건들이다. 다음은 단순전단유동에서 구하여지는 해에 대하여 유도된 위의 조건들을 적용해 보도록 한다.

단순전단유동 (simple shear flow)

단순전단유동에서 전단변형률(shear strain)을 γ 라 하면

$$\underline{E} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{E} \cdot \underline{u} = \begin{bmatrix} u_1 + \gamma u_2 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} \quad (13)$$

이 되고, \underline{u} 는 구면좌표계(spherical coordinate)에서 $u_1 = \sin \varphi \cos \theta, u_2 = \sin \varphi \sin \theta$, 그리고 $u_3 = \cos \varphi$ 으로 표기할 수 있으므로 식 (4)에서 정의된 vector \underline{e} 는

$$\underline{e} = \{1 + \gamma \sin^2 \varphi (\sin 2\theta + \gamma \sin^2 \theta)\}^{-1/2} \begin{bmatrix} \sin \varphi (\cos \theta + \gamma \sin \theta) \\ \sin \varphi \sin \theta \\ \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (14)$$

로 표기될 수 있다.

이러한 유동에서 $\lambda_{13} = \lambda_{23} = 0, \Lambda_{1113} = \Lambda_{1333} = \Lambda_{2223} = \Lambda_{2333} = 0$ 이 되며, 따라서 식 (11)의 모든 세가지 경우와 식 (12)의 $i=1, j=3$ 그리고 $i=2, j=3$ 의 경우에 해당되는 안정성 조건은 전단변형률의 가능한 모든 범위($0 \leq \gamma < \infty$)에서 만족된다. 하지만 $i=1, j=2$ 일 때 부등식 (12)는

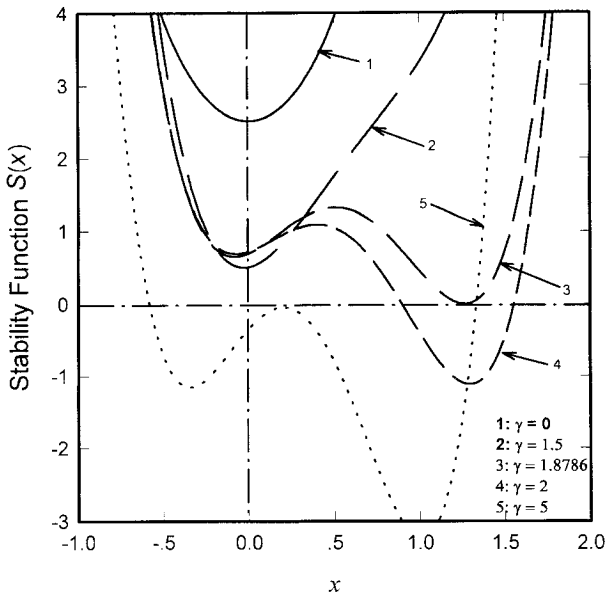


Fig. 1. Stability function of the Doi-Edwards model vs. χ for various shear strain γ .

$$S(x) = (\lambda_{11} - 2\Lambda_{1122})x^2 + 2(2\Lambda_{1222} - 2\Lambda_{1112} - \lambda_{12})x + (\lambda_{11} + \lambda_{22} + 8\Lambda_{1122} - 2\Lambda_{1111} - 2\Lambda_{2222}) + 2(2\Lambda_{1112} - 2\Lambda_{1222} - \lambda_{12})x^{-1} + (\lambda_{22} - 2\Lambda_{1122})x^2 > 0 \quad (15)$$

의 형태로 표현되며 (지금부터 $S(x)$ 를 stability function이라 함), 이 stability function의 거동은 몇 개의 서로 다른 전단변형률에 대하여 Fig. 1에 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 전단변형률이 작은 경우에는 stability function이 언제나 양의 값을 취하나, 전단변형률이 어느 이상 커지면 특정 x 의 범위에서 음의 값이 나타나게 되고 이 영역은 불안정한 상태를 지시하게 된다. 수치 계산으로부터 안정성과 불안정성의 경계치는 (전단변형률에 대한) $\gamma_c \approx 1.8786$ 로 밝혀졌다. 따라서 다음의 결론을 내릴 수 있다:

순간전단변형률(instantaneous shear strain) γ 가 1.8786을 넘어서면, Doi-Edwards 모델은 단순전단유동에서 Hadamard 불안정하다.

위의 불안정성에 대한 결과는 사실상 새로운 것이 아니다. Marrucci와 Grizzuti는[17] 단순전단유동에서 단위체적 당 열역학적 free energy를 다음과 같이 구하고,

$$3cNk_B T \cdot A(\gamma) : \text{단위체적 당 free energy,} \\ A(\gamma) = \frac{1}{2} \int_0^1 \ln \left(\frac{1 + \gamma^2 x^2 + \sqrt{D(x, \gamma)}}{2} \right) dx, \quad (16)$$

$d^2A(\gamma)/d\gamma^2 > 0$ 로 표시되는 free energy의 convexity 조건을 고려하였다. $\gamma > 2.017$ 가 될 때 그들은 이 열역학적 안정성 조건이 위배됨을 발견하고, 다음과 같은 해석을 내렸다: "비록 육안으로 관찰될 수 없지만 이와 같은 열역학적 불안정 유동영역에

서는 미세한 상분리(microphase separation)가 일어난다". 물론 해당되는 유동영역에서 이와 같은 미세한 상분리는 실험적으로 관찰된 적이 없다[18].

참고로 x_i 를 인장방향으로 하는 일축신장유동(uniaxial elongational flow)에서 우리는 위와 유사한 방법을 사용하면 다음의 안정성 조건을 구하게 된다:

$$(\lambda_{ii} - 2\Lambda_{ijij})x^2 + (\lambda_{ii} + \lambda_{jj} + 8\Lambda_{ijij} - 2\Lambda_{iiii} - 2\Lambda_{jjjj}) + (\lambda_{jj} - 2\Lambda_{ijij})x^{-2} > 0 \quad (17)$$

($i \neq j$, no sum on i and j , and $-\infty < x < \infty$).

따라서, Hadamard 안정성의 필요조건으로 일축신장유동 하에서 다음의 간단한 대수 관계 부등식을 얻는다:

- i) $\lambda_{ii} - 2\Lambda_{ijij} > 0$,
- ii) $\lambda_{ii} + \lambda_{jj} + 8\Lambda_{ijij} - 2\Lambda_{iiii} - 2\Lambda_{jjjj} > 0$ or $(\lambda_{ii} + \lambda_{jj} + 8\Lambda_{ijij} - 2\Lambda_{iiii} - 2\Lambda_{jjjj})^2 - 4(\lambda_{ii} - 2\Lambda_{ijij})(\lambda_{jj} - 2\Lambda_{ijij}) < 0$ when $\lambda_{ii} + \lambda_{jj} + 8\Lambda_{ijij} - 2\Lambda_{iiii} - 2\Lambda_{jjjj} < 0$ ($i \neq j$, no sum on i and j).

(18)

여기에서 위의 부등식의 왼편 식들을 stability function이라 한다. $i=1, j=3$, 그리고 일축신장변형률이 어떤 범위를 넘어설 때 우리는 위의 안정성 조건이 위배됨을 발견할 수 있다. 따라서 다음의 결론을 내릴 수 있다.

순간신장변형률(instantaneous stretch ratio)이 3.296보다 크거나 0.258보다 작으면 (또는 이축등신장유동에서 신장변형률이 3.876을 넘어설 때), Doi-Edwards 모델은 일축신장유동 또는 이축등신장유동(equi-biaxial flow)에서 Hadamard 불안정하다.

Hadamard 안정성은 열역학적 안정성을 필요조건으로 요구하므로[13] 여기에서 구하여진 전단변형률의 임계치가 Marrucci와 Grizzuti에 의해 구해진 값보다 낮게 나오는 것은 자연스러운 일이다. 여기 행하여진 분석에서 가해지는 파동을 2차원의 외란에 국한하였기 때문에, 3차원 일반 문제를 고려할 때는 구하여진 임계치보다 낮은 전단변형률 또는 신장변형률 하에서 불안정성이 발생할 가능성을 배제할 수 없다. 그 외에 이 모델은 dissipative 불안정성 또한 나타낸다. 정상전단유동에서 응력과 변형률 속도간의 유동곡선은 증가 후 감소하는 경향을 보이며 이는 dissipative stability의 Criterion II를 위배하게 된다[13].

이 논문에서는 이 Hadamard 불안정성에 대한 해석으로 Marrucci와 Grizzuti의[17] 것과는 다른 견해를 밝히고자 한다. 이 연구에서 구하여진 순간 전단변형률의 임계치(1.8786)는 상대적으로 매우 낮은 값으로 산업에서 뿐 아니라 실험에서도 쉽게 도달할 수 있는 값으로 생각된다. 단지 reptation이라는 가상적인 분자 거동을 가정하여 유도된 조성방정식에 근거하여, 이를 실험적으로 관찰된 적이 없는 microphase separation으로 해석하는 것은 매우 부적합한 일이다. 이는 점탄성 조성방정식 자체가 지니고 있는 비정상적 거동이라 생각되며, 점탄성 물질의 유동해석에 이 조성방정식이 적용될 수 있는 영역에 한계가 있음을 의미한다. 또한 이는 고분자쇄의 동역학적 해석에서 reptational motion이 물질의 유변성질을 결정할만한 중요 요소가 될 수 없다는 한 예로 확대 해석할 수도 있겠다.

비록 이와 같은 해석은 유보한다 해도 다음의 결론은 내릴 수 있다. Doi-Edwards 모델이 불안정성을 보이는 영역에서 non-inertial approach를 통하여 해를 구하였다 하여도 이는 적절한 해로서 인정될 수 없다. 왜냐하면 실제로는 존재하는 비록 아주 작은 관성력(inertial force)일지라도 구하여진 해를 발산시키기에 충분하기 때문이다. 따라서 non-inertial approach를 통하여 구하여진 해는 물리적으로 도달 불가능한 해가 되며, 따라서 해로 인정되지 못하고 단지 이런 유동영역에서는 Doi-Edwards 모델은 수학적 해를 갖지 못한 것으로 보아야 한다.

참고로 논문[13]에서 구하여진 Larson 모델이나 Currie potential이 보이는 Hadamard와 dissipative 불안정성은 그들이 처음 유도되는 원형인 Doi-Edwards 모델의 불안정성에 기인한다고 볼 수 있다.

3. 결 론

이 연구에서는 Doi-Edwards 점탄성 조성방정식의 수학적 안정성(mathematical stability)을 분석하였다. 특히 방정식의 탄성 특성과 관련된 Hadamard 안정성을 고려하였다. 먼저 일반 3차원 외란 하에서 안정성을 위한 필요, 충분조건을 제시하였고, 그 후 1차원과 2차원의 외란 하에서 요구되는 안정성의 필요 조건을 유도하였다. 실제 모델식의 안정성 여부의 판별을 위하여 구한 필요조건을 단순전단유동의 경우를 고려하여, 순간 전단변형률이 1.8786을 넘어설 때 이 조성방정식은 Hadamard 불안정함을 증명하였다. 그 외에도 이 모델식은 일축과 이축신장 유동에서 모두 불안정성을 보이므로, 고려될 수 있는 대부분의 단순유동(simple flows)에서 Hadamard 불안정성을 나타낸다. 이 불안정성의 조건은 실제 고분자공정 뿐 아니라 실험실에서도 쉽게 도달할 수 있는 값으로, Marrucci와 Grizzuti의 해석에서 주장된 microphase separation과 같은 물리적 현상과는 하등 연관이 없으며 (microphase separation이 발생하면 continuum의 가설이 위배되어, 이 불안정 영역에서 행하여진 여러 연구 결과는 그 타당성을 잃게 된다), 단지 조성방정식 자체가 지니는 수학적 모순점이라 할 수 있다. 여기에서는 고분자쇄의 거동에 대한 reptation의 가설은 고분자 유동의 해석에 항상 적합한 것은 아님을 결론짓고자 한다.

부 록

계단과 변형(step strain)을 가하면 식 (1)의 tensor $\underline{\underline{E}}$ 는 다음의 형태로 표시된다:

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{E}}_0 H(-t_1). \quad (H: \text{Heaviside function}) \quad (19)$$

여기에서 $\underline{\underline{E}}_0$ 는 더 이상 t 또는 t_1 의 함수가 아니다. 따라서 식 (5)는

$$\rho \Omega^2 \bar{v}_j \bar{v}_j = G_c \int_{-\infty}^t m(t-t_1) B_{ijmn}^0 H(-t_1) \bar{v}_j k_j \bar{v}_m k_n dt_1 \quad (20)$$

이 되고, 여기에서 B_{ijmn}^0 은

$$B_{ijmn}^0 = \left\langle \frac{u_\alpha u_\beta}{|\underline{\underline{E}}_0 \cdot \underline{\underline{u}}|^2} \left\{ \delta_{im} E_{j\alpha}^0 E_{n\beta}^0 - \frac{2u_k u_l}{|\underline{\underline{E}}_0 \cdot \underline{\underline{u}}|^2} E_{i\alpha}^0 E_{j\beta}^0 E_{mk}^0 E_{nl}^0 \right\} \right\rangle_0 \quad (21)$$

으로 표시할 수 있다. E_{ij}^0 는 $\underline{\underline{E}}_0$ 의 ij 번째 요소를 표시하므로 fourth rank tensor B_{ijmn}^0 역시 t 또는 t_1 에 더 이상 의존하지 않는다. 따라서 식 (20)은

$$\rho \Omega^2 \bar{v}_j \bar{v}_j = G(t) B_{ijmn}^0 \bar{v}_j k_j \bar{v}_m k_n \quad (22)$$

의 간단한 형태를 이루며, B_{ijmn}^0 의 위 첨자를 제거하면 식 (8)로 나타낼 수 있다.

참고문헌

1. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University, Ithaca, New York, 1979.
2. L. Treloar, "Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1975.
3. M. S. Green and A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **14**, 80 (1946).
4. A. S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 120 (1956).
5. M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 413 (1956).
6. M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 1148 (1957).
7. M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1200 (1958).
8. S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).
9. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 560 (1978).
10. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 918 (1978).
11. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1818 (1978).
12. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1978).
13. Y. Kwon and A. I. Leonov, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **58**, 25 (1995).
14. G. Marrucci, "Advances in Transport Process", ed., by A. S. Mujumdar and R. A. Mashelkar, Vol. V, John Wiley, 1984.
15. R. G. Larson, *J. Rheol.*, **28**, 545 (1984).
16. P. K. Currie, in G. Astarita, G. Marrucci and L. Nicolais, "Rheology", Vol.1, Plenum, New York, 1980.
17. G. Marrucci and N. Grizzuti, *J. Rheol.*, **27**, 433 (1983).
18. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, Oxford, 1988.