

고체 고분자의 비선형 점탄성 이론

조 광 수

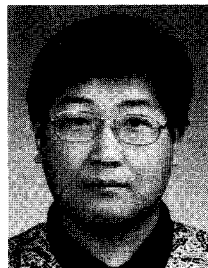
1. 서 론

고분자 재료가 오랜 세월동안 사용되어져 왔지만 고체 고분자의 역학적 거동에 대한 연구 성과는 고분자 유체나 금속재료에 비하여 많지 않은 편이다. 이러한 이유로는 현상의 복잡성도 있지만 금속재료와 같이 정확한 물성의 예측이 산업적으로 중요한 의미를 갖지 못하기 때문이기도 하다. 금속재료는 오래 전부터 교량이나 항공기 등과 같은 응력의 계산이 비용적인 측면 뿐만 아니라 안정성 및 기능성과 관련하여 매우 중요한 산업용 구조재로 주로 사용되고 있는 반면에 고분자 재료는 그러한 계산이 상대적으로 중요하지 않은 소비재의 내·외장 재료로 사용되어져 왔다. 금속은 또한 용융가공 비용이 비싸지만 전성과 연성이 좋기 때문에 소성가공에 의한 성형법의 산업적 필요성으로 대변형(항복이후의 변형)에 대한 조성방정식 및 기타 역학적 성질에 대한 이론적 실험적 연구 성과가 방대하다.^{1,2} 하지만 고분자 재료의 경우 용융온도가 낮기 때문에 사출성형 등과 같은 용융가공이 용이하여 고체고분자의 조성방정식과 항복에 관한 역학적인 연구는 유변학의 대부분을 차지하는 고분자 유체에 대한 연구보다 상대적으로 적었다고 할 수 있다.

엔지니어링 고분자의 개발 및 복합재료의 산업적인 응용이 많아지면서 점차 고분자 고체의 역학적인 성질에 대한 자세한 연구가 필요하게 되었다고 할 수 있다. 물론 학문적인 관심사로 고체 고분자의 항복과 완화에 대한 연구는 선형 점탄성 이론으로부터 시작하여 오래 전부터 진행되어 왔지만³⁻⁵ 금속재료

의 소성 역학만큼 체계적이고 완성도가 높지는 못하였고 1980년대에 들어서면서부터 고체 고분자의 비선형 점탄성 조성방정식에 대한 연구가 활발해지기 시작했다고 할 수 있다.⁶⁻²⁰ 더욱이 이러한 많은 노력에도 불구하고 고분자 고체의 비탄성적인 거동인 항복과 완화를 단일한 이론적 틀 내에서 설명할 수 있는 이론의 개발은 찾아보기 쉽지 않다. 이러한 연구는 항복과 완화를 기술할 수 있는 조성방정식의 개발로 가능하다고 판단되어진다.

이 총설에서는 지금까지 연구되어왔던 고분자 고체의 항복 및 완화와 같은 점탄성 성질에 대한 결과들을 조성방정식을 중심으로 기술하고자 한다. 먼저 2장에서는 전단항복에 대한 기존의 이론들의 공통점과 차이점 및 기본 개념에 대해서 비교 평가할 것이며 3장에서는 고체 고분자에 대한 조성방정식 이론들에 대해서 비교 설명할 것이다. 물론 본 총설에서는 논의하고자 하는 주제에는 크레이즈(craze)에 의한 항복거동과 그와 관련된 미세역학(micro-mechanics)에 관한 것도 포함되지만 여기서는 craze에 의



조광수

1989 서울대학교 섬유공학과(학사)
1991 서울대학교 섬유공학과(석사)
1991~1997 제일모직 화성연구소 연구원
2000 서울대학교 재료공학부(박사)
2000~2001 성균관대학교 시간강사
2000~2001 영창화성 기술고문
2001 미국 Rensselaer Polytechnic Institute 재료공학부 Post Doc.
현재

Nonlinear Viscoelastic Theories of Solid Polymers

(Kwang Soo Cho, Polymer Processing Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, 110 8th St. Troy, NY 12180-3590, USA)

한 항복과 고체고분자의 파괴와 관련된 것은 포함시키지 않았다.

2. 고분자의 항복이론

2.1 이론들에 대한 요약

고체 고분자의 항복거동에 대한 이론적 연구의 효시는 Eyring model이라고^{21,22} 할 수 있을 것이다. 이 모델은 화학반응속도이론의 개념을 확산과 점도 및 항복거동으로 확장한 것으로 가상의 유동단위와 그에 대한 에너지 장벽(energy barrier)을 도입하여 소성 유동(plastic flow)의 정상상태에 대한 가정으로 개발한 것이다. 이 모델은 고분자의 항복거동을 항복응력을 온도와 변형률 속도의 관계로 잘 기술할 수 있는 간단한 것이지만 물리학의 기본원리(비가역 통계역학이나 비가역 열역학같은)로부터 출발하여 유도한 것이 아니기 때문에 이 모델의 매개변수들은 항복응력의 측정 이외의 다른 실험 결과와 연결시킬 수 없다. 또한 이 매개변수들이 분자 구조와 관련된 것으로 보이지만 자세한 분자 메커니즘에 대한 기술이 거의 없으며 모델 자체는 현상학적인 것이라고 할 수 있다. 이 이론의 가장 큰 의미는 최초로 고체 고분자의 온도에 따른 항복응력과 변형률 속도간의 관계를 정량적으로 기술한 모델을 제시하였다는 것이 될 것이다. 이 이론을 실험 해석하는데 사용할 때 개인적으로 강조하고 싶은 유의해야 할 사항 중의 하나는 활성화 에너지를 열역학 함수인 Gibbs 자유에너지로 생각하게 되면 항복현상 자체가 비가역 현상이기 때문에 평형열역학의 열역학적인 양과 대응이 완전하지 못하다는 것이다. 따라서 활성화 에너지에 대해서 단순히 모델의 매개변수 이상으로 열역학적 확장하는 것은 이론적인 위험성이 크다고 볼 수 있다.

Eyring 이후의 항복에 대한 잘 알려진 이론은 Robertson에²³ 의한 것으로 Eyring 보다 더 고분자 구조에 대한 자세한 고려를 한 모델이다. 이 모델은 고분자 사슬의 배좌에 대하여 binary states로 간단히 모델링하여 고분자의 항복을 유리전이온도와 관련하여 유리전이온도에서의 고에너지 배좌의 비율과 같은 비율이 되도록 역학적 변형을 주게 되면 항복이 일어난다는 개념으로 시작한 것이다. Eyring에 비하여 분자구조에 대해 개념적으로 더 자세하지만 이 이론도 또한 변형률 속도와 항복응력을 연결시키

는 과정 중에 현상학적인 뉴턴 유체 모델을 도입함으로써 궁극적으로는 현상학적인 이론이라고 할 수 있다. 또한 Eyring에서와 같이 이 이론도 물리학의 기본원리를 바탕으로 한 근사라기 보다는 항복에 대한 Robertson의 개념을 다른 분야의 수식들 즉 뉴턴 유체모델과 WLF 식 등을 적절하게 조합하여 조립한 것이라고 할 수 있다. 이 이론에 대해서 특별히 언급하고 싶은 것은 Theodorou와²⁴ 공동연구자 및 Xu²⁵ 등에 의한 실험 결과이다. 이들은 고분자 필름을 변형시키면서 적외선분광법으로 고분자 사슬의 배좌를 측정한 것으로 이 결과에 의하면 항복점 부근에서 특정 배좌의 비율이 변형률에 따라서 최고치를 보인다는 것이다. 이들은 이 실험 결과로 Robertson 모델의 타당성을 뒷받침하고 있다.

위의 두 가지 항복모델과 함께 가장 많이 알려진 항복이론은 Argon의²⁶ 모델이다. 이 모델은 Li와 Gilman의²⁷ 고분자에 대한 dislocation loop 모델을 바탕으로 한 고분자 구조의 과감한 단순화로 유도한 것이다. 전위(dislocation)란²⁸ 금속결정의 선상 결함(line defect)으로 실험적으로 확인 가능한 것이지만 비정질 고분자에서 결정에서나 관찰되는 dislocation이나 액정에서 관찰되는 declination을 확인하길 기대한다는 것은 극히 어렵다고 본다. 이러한 개념을 주창한 Li 또한 비정질 물질에 대한 연속적인 전위의 분포를 실증적인 것이라기 보다는 편리한 이론적인 도구로 간주하고 있다. 따라서 Argon의 이론은 그 기본 개념이 Eyring의 이론만큼 불명확한 것이면서도 Eyring의 경우보다도 더 복잡하다. 게다가 최종 결과는 매개변수의 개수가 몇 개 더 늘어났을 뿐 Eyring 식과 거의 유사한 거동을 보인다. 그렇다고 Eyring 모델보다 더 광범위하게 실험 결과를 잘 fitting하는 것이라고 보기도 어렵다. 이는 Argon이 단순화한 고분자의 구조로부터 Eyring 모델의 활성화 에너지를 구한 것이기 때문이다. 특히 변형률 속도에 대한 유도과정은 Eyring 이론과 거의 같다. 비정질 고분자의 구조를 약간의 비틀림을 가진 나란히 배열된 가래떡의 집단으로 간주한다는 것은 지나친 단순화라고 하지 않을 수 없다.

고분자 고체의 항복 메커니즘을 연구하기 이전부터 금속의 항복 메커니즘에 대해서는 실험적으로도 확인이 가능한 전위(dislocation)이라는 강력하고 편리한 이론적 도구가 사용되어져 왔다. 금속에서의 항복 메커니즘에 대한 성공은 당연히 고분자 연구자들의 모방, 즉 비정질 고분자에 전위의 개념을 응용

으로 이어졌다. Bowden과 Raha의²⁹ 이론이 이에 해당하는 데 이들의 개념은 금속의 전위론에서의 dislocation loop에 대한 변형률 에너지를 Eyring model의 활성화 에너지로 대치한 것에 해당된다. 여기서 문제점은 당연히 어떻게 금속결정 전위의 Burger's vector에 해당하는 물리량을 비정질 고분자의 구조로부터 추출해 내느냐 인데, 이에 대해서는 명확하지 않다.

Bereton과³⁰ 공동 연구자들의 이론은 고분자 사슬 하나의 배좌에 대해서 일차원 Ising 모델과의 유사성을 이용하여 고분자의 항복을 자석의 상전이와 유사하게 처리하려는 노력이 있었다. 일차원 Ising 모델로의³¹ 계산은 결국 RISM³²(Rotational Isomeric State Model)에 해당하므로 여러 고분자 사슬간의 상호작용의 효과를 기술하지 못하는 것은 당연하다.

앞에서 소개한 많은 항복이론 이외에 자유부피 개념을 이용한 Rusch와 Beck의³³ 모델과 Bauwens의³⁴ 모델, 그리고 분자간 상호작용 짝을 이용해 고분자의 항복을 설명하려는 Stachurski의^{35,36} 이론이 있지만 이들 역시 물리학의 기본원리로부터 유도되는 것들이 아닌 연구자들의 독창적인 가정과 임시방편적인 계산에 의존하는 것들이다.

전술한 모든 이론들은 평형상태의 고분자 블렌드나 블록중합체에 대한 상분리를 다루는 평형통계역학을 이용한 이론이나 계산들에 비해서는 매우 수준이 낮은 접근법을 사용하지만 고분자 고체의 항복거동 자체가 비평형 거동이기 때문에 아직까지 물리학의 기본 원리에 기초한 분자이론을 창출하는 것은 기대하기 매우 어렵다고 할 수 있다. 왜냐하면 평형에 대한 현상학적인 열역학이나 통계역학은 완성된 이론으로 정립되었지만 비평형에 대해서는 많은 성과들이 있지만 아직도 이론이 개발 중에 있기 때문이다.³⁷⁻⁴⁰

몇몇 이론들이 분자구조로부터 출발하기는 하지만 이론에 사용되는 매개변수들의 물리적인 의미가 명확하지 않을 뿐만 아니라 유도 과정 자체가 과감한 상상력과 많은 비약으로 이루어져 있기 때문에 이를 분자모델이라고 하기는 극히 어렵다고 할 수 있다. 다만 항복응력이 변형률 속도의 로그에 비례한다는 현상을 기술할 수 있는 현상학적인 이론들일 뿐이다. 궁극적으로 보면 이러한 이론들은 다음과 같은 Eyring 식과 유사한 형태의 최종식을 제안하기 때문에 Eyring 모델의 다양한 아류들이라고 할 수 있다.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left[- \frac{E(\sigma_y, T)}{RT} \right] \quad (2-1)$$

여기서 $\dot{\gamma}$ 은 소성 변형률 속도이며 R 은 기체 상수이고, $\dot{\gamma}_0$ 는 변형률 속도의 단위를 가지는 매개변수이며 활성화 에너지 E 는 항복응력 σ_y 와 온도 T 의 함수이다. 위 식은 고체 고분자의 완화와 역학적 거동을 나타낼 수 있는 조성방정식으로부터 유도된 것이 아니기 때문에 위 식에 사용되는 매개변수들은 완화현상과 같은 독립된 실험 결과로부터 얻어지는 물리량들과 독립적인 것이다. 더욱이 위의 결과들은 정상상태를 가정하여 얻어진 것이다.

컴퓨터 기술이 발전함에 따라 평형통계역학의 근사적인 이론들은 보다 완벽한 적분을 수행할 수 있는 분자전산모사로 그 타당성을 점검하거나 새로운 계산을 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 따라서 몇몇 연구자들은 고분자 고체에서의 변형과정을 분자모델링으로 전산 수치모사하는 시도를 했었다. 그 대표적인 연구 결과가 Mott⁴¹ 등에 의한 것이다. 이 연구자들은 적당한 크기의 수치모사 상자에 실제적인 분자구조를 가지는 가상의 고분자 사슬을 두고 주기적 경계조건을 이용하여 실제 비정질 고분자와 유사하게 분자가 운동하게 하는 분자모델링을 수행하였다. 그런데 수치모사에 사용된 분자운동에 대한 알고리즘은 계산시간을 고려하여 매 단계의 변형마다 수치모사 시스템이 최소의 에너지를 가지는 방향으로 가상 분자들이 운동하도록 하였기 때문에 실제 고분자의 운동이라고 말할 수 없으며 변형률 속도의 효과를 모사하지 못하는 단점이 있다. 이 연구 결과는 궁극적으로 변형에 대한 완전완화응력(fully relaxed stress)을 구한 것에 해당하게 된다. 즉 실험적으로 설명하면 고체 고분자를 목표로 하는 여러 개의 변형률로 변형시키고 무한한 시간을 두고 완회되도록 한 다음의 응력을 측정하는 것에 해당하게 된다. 금속재료는 일반적인 조건 하에서 변형경로에는 의존하지만 변형률 속도에는 무관한 소성(plasticity)을 보이지만 고분자 재료는 변형경로뿐만 아니라 변형률 속도 모두에 의존하는 점탄성 물질이다. 따라서 이 전산모사 결과로 앞에서 소개한 이론들의 타당성을 검토한다는 것은 무리라고 생각된다. 그러나 이러한 분자모델링 연구는 다른 어떤 분야보다도 해결하기 어려운 고분자의 항복을 연구하는 새로운 방법을 제안한 것이라는 데 큰 의미가 있다. 열역학적 평형문제의 분자모델링과 같은 수준의 분자모델

링을 고분자의 항복문제에서 성공하기 위해서는 비평형에 대한 완벽한 비평형 통계역학이론이 수립되어야 할 것이다.⁴⁰

이왕 분자론적으로 물리 기본 법칙에 기초한 이론을 세우기 어렵다면 현상학적인 이론이지만 항복거동과 완화거동을 연결할 수 있으며 온도와 변형력에 따른 응력을 기술할 수 있는 조성방정식으로부터 항복을 설명하여야 한다고 본다. 또한 물리 기본 법칙을 토대로 하여야 할 것이므로 비가역 열역학에 기초한 항복이론이어야 할 것이다. 이러한 개념에서 출발하여 비가역 열역학에 기초한 조성방정식으로부터 유도한 고분자의 항복이론을 소개하고자 한다.

Cho와 Kim은^{19,20} 금속의 전위가 soliton에⁴²⁻⁴⁴ 해당한다는 것으로부터 고분자 사슬에 대한 조립화 모델로 고분자 사슬의 운동은 비선형 파동방정식을 따를 것이라고 보였다. 즉 고분자 사슬의 분자 내 포텐셜과 다른 고분자 사슬과의 분자간 포텐셜의 주기의 비가 무리수에 해당하게 되면(incommensurate state) 고체 상태이지만 고분자 사슬의 협동적인 운동이 가능해져서 Eyring 모델의 유동단위가 형성된다는 개념이다. 그래서 이들은 이러한 개념을 내부 변수를 이용한 비가역 열역학에 기초한 비선형 점탄성 조성방정식을 개발하는데 사용하였다. 이 조성방정식에서 엔트로피 생성속도가 최대가 되는 점이 항복과 일치한다는 것으로부터 Eyring 식과 같은 거동을 하는 항복응력과 변형률 속도간의 관계식을 얻었다. 이들의 방정식에 나오는 매개변수는 Eyring 모델에 비해서 수가 많지만 기존의 항복 이론들과는 달리 이러한 매개변수들이 응력완화와 연관되는 것들이라는 것이다. 결국 이 이론도 현상학적인 이론이지만 물리 기본 원리인 비가역 열역학에 기초한 것이고 항복과 별도로 측정되는 완화현상을 이론적으로 연결시켰다는 점이 다르다고 할 수 있다. 결국 이 이론은 조성방정식 이론과 분리할 수 없는 것이기 때문에 이 면에 있어서도 기존의 항복이론들보다 더 진보된 것이라고 할 수 있다.

2.2 항복의 근원

지금까지의 연구에도 불구하고도 과연 비정질 고분자 고체에서 왜 항복거동과 그에 수반되는 소성 유동이 발생하는가에 대한 질문에 명확한 설명이 주어지고 있지 않다. 초창기에 Muller⁴⁵ 등은 변형 중의 adiabatic heating 효과에 의해서 항복이 일어난다고 주장하였지만 등온조건이 보장되는 얇은 시편을 변형에 의한 adiabatic heating 효과가 무시될

만한 상당히 느린 속도로 변형시킬 때에도 항복현상은 일어나므로 올바른 설명이 못 된다. 또한 Ferry와 Stratton이⁴⁶ 주장한 응력에 의한 자유부피의 증가에 따라 항복이 일어날 것이라는 학설도 최근의 positron annihilation life time spectroscopy의 실험 결과를⁴⁷ 들지 않더라도 압축이나 순수 전단상태에서도 고분자가 항복거동을 보인다는 것 만으로도 그 부당함을 알 수 있다.

위에서 설명한 항복이론 중에서 Eyring 이론은 왜 항복이 일어나는지에 대해서 설명하는 바가 거의 없지만 Argon이나 Robertson의 이론은 그 이유를 설명하고자 하는 노력은 명확하다. Argon의 이론은 Bowden과 Raha와 마찬가지로 금속의 dislocation 이론에 많은 영향을 받은 것이다. 이들의 개념은 비정질 고분자 내부에 가상적인 (실험으로 관측 가능한 것이 아니므로) 금속의 전위에 대응되는 어떤 결함을 도입하여 설명하고자 하는 것이다. 반면에 Robertson의 이론은 Bereton과 그 공동연구자들이나 자유부피 이론의 주창자들과 같이 유리전이와 항복거동을 연관시키는 항복이론이라고 분류할 수 있을 것이다. 앞에서 자유부피이론의 부당성을 언급하였지만 Robertson이론은 유리전이와 항복의 자유부피에 대한 비교가 아니라 고에너지 배좌의 비율에 관한 것이므로 논리적인 결함을 갖고 있는 것은 아니다. 더욱이 앞에서 설명한 적외선분광 실험으로 그 타당성을 짐작할 수 있는 것이다.

전술한 Argon류와 Robertson류의 이론을 하나의 이론적 체계로 묶고 보다 광범위하게 비정질 고분자 고체에서의 항복을 설명하며 기존 이론들의 이론적인 단점을 극복하는 방법은 없을까 란 질문에 대해서는 아직까지 큰 진전이 없다고 할 수 있지만 이러한 노력 중의 하나로 Cho와 Kim의 이론은 소개할 가치가 있다고 본다. Argon 이론에서의 취약점은 double kink가 변형 시 어떻게 운동하는지는 차후로 미루더라도 그러한 구조를 비정질 고분자에서 관찰할 수 있는가에 대한 대답이다. 다시 환언하면 금속에서의 전위의 역할을 대신할 수 있는 개념을 완성도 높게 구성하였는가에 대한 의문이 된다. 이에 대해서 Cho와 Kim은 전위의 원자 모델인 Frenkel-Kontrova 모델이^{5,42,48} soliton이라고 불리는 비선형 파동방정식이라는 점에 착안하고 Krupenkin과 Taylor의⁴⁹ 무정형 고분자에서의 chain pull-out 문제에 대한 모델(bumpy channel model)의 개념을 이용하여 비정질 고분자 내에는

금속에서와 같은 전위가 없지만 고분자 사슬 내의 상호작용과 고분자 사슬간의 상호작용을 조립화(coarse graining)하면 Frenkel-Kontrova 모델에서와 유사한 비선형 파동방정식이 얻어져서 어쩌면 고분자 사슬의 segment가 이 방정식을 따라 움직일 것이란 것을 나타냄으로써 금속에서와 같은 항복거동이 비정질 고분자 고체에서도 일어난다고 주장하였다. 즉 이는 시각적인 전위의 대응(double kink와 같은 결함구조)을 비정질 고분자에서 찾기 보다는 보다 근본적인 운동 방정식의 유사성으로 고체 고분자의 항복거동을 설명하고자 하는 시도이다. Soliton이란 비선형 파동은 의사입자(quasi-particle)이므로 가산적인(countable) 분자운동에 해당된다. 따라서 이는 Eyring 모델의 유동단위에 해당된다고 생각할 수 있을 것이다. 전위를 soliton으로 생각하는 해석은 금속에서 이미 적용되고 있는 바이다. 아마도 soliton이 차지하는 영역은 분자운동이 일어있는 다른 비정질 영역보다 활발할 것이므로 국부적으로 그 부분은 유리전이 상태와 유사할 것으로 추정된다. 이는 유리전이가 시료 전체에 걸쳐 균일하게 분자운동이 활발해 지는 것과 차이가 있다. 유리전이에서의 분자운동은 방향성이 없이 균일하지만 soliton의 운동은 평균적으로 변형 방향을 따를 것이며(마치 전기장 안에서 전자의 drift speed와 같이) 이 또한 유리전이와 다른 점일 것이다. 따라서 soliton에 의해서 국부적으로 분자운동이 활발하게 됨에 따라 Robertson의 이론처럼 고에너지의 배좌(high-energy conformation)비율이 유리전이에 육박하게 높아질 수도 있을 것이다. 또한 Cho와 Kim의 이론은 비가역 열역학에 기초한 조성방정식으로 그 수학적 형태가 주어지므로 그들의 모델에 의하면 비정질 고분자의 항복은 엔트로피 생성 속도가 최대가 되는 상태에 해당되게 된다. 이 점은 Jang과 Jo가⁵⁰ Mott 등이 사용한 것과 같은 알고리즘으로 수행한 분자모델링에서도 유사하게 관찰되기도 하였다. 또한 Theodorou 연구 그룹과 Xu 등에 의해서 실험한 적외선분광 실험 결과의 설명에도 사용될 수 있을 것이다. 특정 배좌에 해당되는 흡광도가 항복점에서 피크를 보이고 Cho와 Kim의 모델에서 엔트로피 생성 속도가 피크를 보이는 것 그리고 Jang과 Jo의 시뮬레이션에서의 엔트로피가 피크를 보이는 것은 매우 흥미로운 일치라고 할 수 있을 것이다.

3. 고분자 고체의 조성방정식 이론

고체 고분자의 조성방정식으로 가장 간단한 것은 두개의 스프링과 한 개의 대쉬포트로 이루어진 3요소 모델일 것이다. 아무리 많은 선형 스프링과 선형 대쉬포트로 이루어진 일반화된 선형 점탄성 모델일지라도 비정질 고분자의 온도와 변형률 속도에 따른 실제 고분자의 응력-변형률 곡선을 묘사하지는 못한다. 더욱이 금속과는 달리 고분자에서만 나타나는 진응력-진변형률 그래프에서의 응력의 국부적 최대는 기술하지 못한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 시도한 초기의 노력들은 Boltzmann 중첩원리로부터 얻어지는 선형 조성방정식의 완화시간을 상수가 아닌 응력의 함수로 가정한 모델과^{6,7,14} Haward와 Thacray의⁵¹ 비선형 역학 요소를 이용한 일차원 모델을 예로 들 수 있을 것이다. 고체의 비탄성 거동에 대한 묘사는 일찍이 금속의 소성역학에서 많은 성공을 이루었고 이러한 성공은 고체 고분자에 적용하려는 많은 시도가 있었다. 이러한 시도는 Boyce, Parks와 Argon에¹⁰ 의해 개발된 조성방정식(이하 BPA) 및 Tervoort¹³ 등에 의해 개발된 조성방정식(이하 TKG)이 각각 Argon의 항복이론과 Eyring의 항복이론을 flowing rule을 구성하는데 사용한 점으로 구별할 수 있다. 금속 소성역학의 대부분의 조성방정식들은 항복표면(yield surface)을 기점으로 소성변형률 속도를 불연속적으로 기술되는 flowing rule을¹² 사용하는데 반하여 이 조성방정식들은 소성변형률 속도가 식 (1)과 같이 응력에 따라 지수함수적으로 표현되기 때문에 항복 후에 소성변형률 속도가 크게 증가하는 연속적인 flowing rule이라는 점이 다르다. 따라서 이러한 조성방정식 이론들은 필수적으로 정상상태의 항복응력과 변형률 속도를 연결시킬 수 있는 Eyring류의 방정식이 필요하게 된다. 반면에 이와는 다르게 전통적인 선형 점탄성 이론을 변형하여 항복 및 소성변형을 기술하는 조성방정식이 있는데 Knauss와 Emri 등에 의한 free-volume clock model, 유체의 temporary network model의 개념을 이용한 Drozdov의^{16,17} 조성방정식, Bernstein과 Shokooh의⁶ KBK-Z model에 stress-clock model의 개념을 도입한 것 등이 예가 될 수 있을 것이다. 이들과는 독립적으로 분류될 수 있는 내부변수를 이용한 비가역 열역학으로부터 유도하는 Schapery의 조성방정식과 Cho와 Kim의 조성방정식(이하 CK)이 있다.

이 총설에서는 많은 조성방정식 이론 중에서 개념적으로 간단한 Knauss와 Emri의⁷ 조성방정식(이하 KE), flowing rule을 이용한 BPA 모델과 TKG 모델, 비가역 열역학을 이용한 Schapery와¹⁵ CK^{19,20} model을 중심으로 소개하고자 한다. 이 이외에도 Drozdov의^{16,17} 모델과 Lustig, Shay 및 Caruther의¹² 모델이 있지만 위의 다섯 가지 모델만 소개하는 것은 이들이 비교적 간단한 수학적 구조를 가지고 있기 때문이다.

3.1 Knauss-Emri⁷ 모델

이 모델은 선형 점탄성 이론인 Boltzmann 중첩원리의 응력 표현식의 시간을 volume clock이라고 부르는 WLF이론에 따라 재규격화한 내부시간(internal time)으로 기술하는 것으로 얻어진다. 즉 deviatoric stress σ' 와 mean stress $tr(\sigma)$ 를 다음과 같이 표현한다.

$$\sigma' = 2 \int_{-\infty}^t \mu[\xi(t) - \xi(t')] \frac{\partial \epsilon'}{\partial t'} dt' \quad (3-1)$$

$$tr(\sigma) = \sum_{n=1}^3 \sigma_{nn} = 3 \int_{-\infty}^t K[\xi(t) - \xi(t')] \frac{\partial tr(\epsilon)}{\partial t'} dt'$$

여기서 $\mu(x)$ 와 $K(x)$ 는 각각 전단 및 체적 완화탄성률로 선형 점탄성에서와 같이 다음과 같은 Porony 급수로 표현되고

$$\mu(x) = \mu_0 + \sum_{n=1}^N K_n \exp\left(-\frac{x}{\tau_n^{shear}}\right)$$

$$K(x) = K_0 + \sum_{n=1}^N K_n \exp\left(-\frac{x}{\tau_n^{volume}}\right) \quad (3-2)$$

내부시간 ξ 는 WLF 방정식의 shift factor a 를 변형하여 다음과 같이 정의된다.

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{ds}{a\{T(s), tr[\epsilon(s)]\}} \quad (3-3)$$

$$\ln a = -\frac{B_0}{\phi_0} \frac{\alpha_\phi(T-T_0) + \beta tr(\epsilon)}{\phi_0 + \alpha_\phi(T-T_0) + \beta tr(\epsilon)} \quad (3-4)$$

식 (4)에서 ϕ_0 는 기준상태에서의 자유부피 분율

이고 나머지 매개변수들은 WLF 방정식의 매개변수들에 해당하는데 매개변수 β 는 자유부피 분율을 다음과 같이 변형에 대한 영향을 포함시키는 것으로 확장함에 따라 필요하게 된 물질 상수이다.

$$\phi = \phi_0 + \alpha_\phi(T - T_0) + \beta tr(\epsilon) \quad (3-5)$$

이 모델의 물리적인 의미는 완화현상이 온도에만 의존하는 것이 아니라 변형에도 의존한다는 것이므로 수식형태가 달라서 그렇지 개념적으로는 고분자 유체의 비선형 응력완화를 다루는 time-strain separability의⁵² 가정으로부터 얻어지는 완화탄성률과 공통점을 가지고 있다. 즉 변형에 따라 완화의 비율이 달라져서 항복과 같은 거동이 나타난다는 개념을 수식적으로 표현한 것에 해당된다. 여기서 유의해야 할 이 모델의 맹점은 shift factor a 가 체적 변형률 $tr(\epsilon)$ 에 의존한다는 것이다. 즉 등온상태를 가정할 경우 모델은 전단 변형일 경우 $tr(\epsilon)=0$ 이 되므로 선형 점탄성 모델이 되어서 전단변형에서 나오는 항복거동을 기술할 수 없게 된다. 또한 모델 자체가 미소 변형율(infinitesimal strain) ϵ 로 형성되었기 때문에 유한 변형상태를 기술하는데 제한을 받는다. 따라서 이 모델 또한 항복에 자유부피 개념을 적용하는 것이 논리적인 모순을 유발하기 쉽다는 것을 다시 한번 보여준다고 할 수 있다. 자유부피의 변화가 항복에 영향을 끼친다고 하여도 그것은 자유부피의 분포 변화일 것이지 그 전체적인 양이 아닐 것이다.

3.2 BPA¹⁰ 모델과 TKG¹³ 모델

이 두 모델은 소성역학에서의 일반적인 방법론 중의 하나인 변형률을 응력과 직접 관련되는 탄성변형률과 소성유동을 기술하는 소성변형률로 나누는 kinematic analysis로부터 시작한다. BPA와 TKG 모두는 Lee에⁵³ 의해 처음으로 제안되었던 유한변형에 대한 multiplicative kinematic decomposition의 변형된 형태를 이용한다. 즉,

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p \quad (3-6)$$

여기서 $\mathbf{F}$ 는 deformation gradient이고^{1,2} $\mathbf{F}_e$ 와 $\mathbf{F}_p$ 는 각각 elastic deformation gradient와 plastic deformation gradient이다. 이들 두 모델 모두는

$$\sigma = \sigma(C_e)$$

$$C_e = F_e \cdot F_e^T \quad (3-7)$$

의 응력은 elastic strain만의 함수가 되는 조성방정식을 이용한다. 다만 plastic strain rate에 대한 flowing rule이 BPA의 경우엔 modified Argon model을¹⁰ 사용하고 TGK의 경우엔 삼차원화한 Eyring equation을 사용한다는 점이 큰 차이 중의 하나이고, BPA의 경우엔 strain softening을 고려하기 위해 Argon 모델의 매개변수에 대한 부가적인 진화방정식(evolution equation)을 사용하지만 TGK에는 그러한 진화방정식이 없어서 strain softening이 기술되기 어렵다는 단점이 있다. BPA의 다른 장점 중의 하나는 고무탄성의 응력을 plastic strain의 함수로 한 back stress를 도입하여 strain hardening을 기술할 수 있다는 것이다. 이런 면에서 보면 BPA모델은 Haward와 Thacray의 일차원 모델의 개념을 3차원적으로 확장한 것이라고 볼 수 있다. 다만 다른 점은 식 (7)이 의미하듯 이들 모델들은 일반화된 Voigt model이라기 보다는 일반화된 Maxwell model에 해당될 뿐이다. 즉 Haward-Thacray의 Eyring dashpot를 modified Argon 모델로 바꾼 것이라고 볼 수 있다. TGK의 장점은 elastic strain에 대한 진화방정식이 Leonov⁵⁴ 모델의 것을 이용하였기 때문에 열역학적 토대 위에 이루어진 것이라고 할 수 있다. 아마도 TGK 모델에 BPA와 같이 strain hardening을 기술할 수 있는 back stress를 도입하고 strain softening을 기술할 수 있도록 Eyring flow rule을 변형한다면 BPA와 유사한 거동을 하는 조성방정식이 될 것이다.

이 두 모델 모두는 flowing rule을 사용하기 때문에 모델에 사용되는 매개변수를 구하기 위해서는 응력완화 실험이 아니라 creep 실험을 해야 할 것이다. 비선형 모델이기 때문에 creep 실험으로 구한 매개변수가 바로 완화실험의 매개변수와 간단한 대응관계가 성립되지 않을 것이므로 이들 모델의 매개변수를 완화와 연결하는 것은 복잡한 data processing 과정을 거쳐야 가능할 것이다. Flowing rule을 사용하게 되면 즉 kinematic decomposition을 사용하게 되면 주어지는 실제 변형 F 로부터 내부 변수들인 F_e 와 F_p 를 연결시키는데 복잡한 tensor algebra를 이용해야 하는 번거로움이 있다.

3.3 열역학 모델들

조성방정식을 비가역 열역학으로부터 유도하려는 시도는 오래 전부터 있어 왔다.⁵⁴⁻⁵⁸ Rational Ther-

modynamics의 창시자들은 조성방정식을 만들기 위한 목적으로 비가역 열역학 이론을 구성한 것이지만³⁸ 대부분의 이론들은 국부평형을 가정한 classical irreversible thermodynamics를³⁷ 이용한 것들이다. 요즘은 보다 발전된 extended irreversible thermodynamics의³⁸⁻⁴⁰ 유력학으로의 적용이 활발히 이루어지고 있다. 여기서 소개하고자 하는 고분자 고체에 대한 조성방정식 이론은 classical irreversible thermodynamics에 기반을 둔 Schapery와¹⁵ CK^{19,20} 모델에 관한 것이다.

Schapery의 모델은 열역학 공간을 응력과 내부변수 및 온도로 하는 Gibbs 자유에너지에 바탕을 둔 것이고 CK 모델은 변형률과 내부변수 및 온도를 독립적인 열역학 변수 집합으로 Helmholtz 자유에너지를 이용한 것이기 때문에 전자는 flowing rule을 이용한 조성방정식 모델들처럼 creep 실험으로 매개변수들을 구하는 것이 편리하고 후자는 응력완화 실험으로 매개변수들을 구하기 편리하다. 두 모델은 수학적 구성이 유사하기 때문에 여기서는 CK 모델을 중심으로 설명하겠다.

CK 모델은 먼저 고체 고분자의 역학적 상태(mechanical state)가 온도와 변형률^{1,2}

$$E = \frac{1}{2} (F^T \cdot F - \delta) \quad (3-8)$$

및 대칭인 2차 tensor인 내부변수 Q_n , ($n=1,2, \dots$)으로 이루어졌다고 가정한다. 여기서 내부변수 Q_n 은 변형에 의해 발생하는 soliton의 수와 분포를 나타내는 내부구조와 관련된 변수라고 가정하며 n 은 각각의 mode를 나타내는 지표이다. 열역학에 의해서 응력 τ 은 다음과 같이 얻어진다.^{19,57,58}

$$\tau = \rho_0 \frac{\partial f(T, E, q_n)}{\partial E} \quad (3-9)$$

여기서 ρ_0 는 변형전의 밀도이고 f 는 free energy로 조성방정식으로 주어진다. 내부 변수 Q_n 은 다음과 같은 열역학의 제2법칙을 만족시키는 진화방정식을 따라 변화한다고 가정한다.

$$\frac{dQ_n}{dt} = \gamma_n [N(E) - M_n : Q_n] \quad (3-10)$$

여기서 $N(E)$ 는 대칭인 2차 tensor로 변형률 E 의 홀함수고 M_n 은 열역학법칙에 부합하는 대칭성을

가지는 4차 tensor이며 γ_n 은 변형률 E 의 invariant 및 온도와 변형률 속도의 함수이다. 이 함수는 점도의 역수에 비례하는 양이 되기 때문에 변형률 속도의 역곱수 형태를 가지는 것으로 가정할 수 있다. 자유에너지 f 가 열역학 법칙에 맞게, 즉 변형이 증가하면 증가하는 형태로 주어지고 경계조건에 따라 내부변수의 진화방정식 식 (10)을 적분하여 알게 되면 식 (9)에 의하여 응력이 계산되게 된다. 그러면 최종적인 형태는 응력은 변형률과 변형률 속도의 범함수(functional)로 얻어지게 되지만 실제적인 계산은 식 (10)을 적분하게 되면 응력을 변형률과 내부변수 및 온도의 대수적인 함수 형태로부터 얻을 수 있게 된다. 따라서 이 조성방정식으로는 응력완화를 수학적으로 간단하게 기술할 수 있어서 다양한 온도와 변형률에 대한 응력완화 실험 결과와 응력-변형률 곡선으로부터 조성방정식의 매개변수들을 구할 수 있고 엔트로피 생성속도

$$\frac{dS_{in}}{dt} = - \rho_0 \sum_{n=1}^N \frac{\partial f}{\partial Q_n} : \frac{dQ_n}{dt} \quad (3-11)$$

가 최대가 되는 조건을 항복응력으로 정하면 이는 응력-변형률 그래프의 peak stress와 아주 가까운 값을 가지며 엔트로피 생성 속도는 항복점 근처에서 최대값을 보인다.

식 (9)와 식 (10)은 앞에서 소개한 KE 모델과 매우 다르게 보이지만 다음과 같이 내부시간을 정의하게

$$\zeta_n = \int_0^t \gamma_n(t') dt \quad (3-12)$$

식(10)은 다음과 같이 표현 가능하고

$$\frac{dQ_n}{d\zeta_n} = N(E) - M_n : Q_n \quad (3-13)$$

이를 적분해서 식 (9)에 대입하면 KE 모델의 식 (1)과 같은 형태를 가지게 된다.

또한 mode에 상관없이 γ_n 이 동일한 온도와 변형에 대한 의존성을 가진다면 즉,

$$\frac{\gamma_n}{\gamma_1} = \varphi_n \quad (3-14)$$

로 φ_n 이 상수라면 식 (3-13)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{dQ_n}{d\zeta} = \varphi_n [N(E) - M_n : Q_n] \quad (3-15)$$

여기서 $d\zeta/dt = \gamma_1$ 이다. 식 (15)의 의미는 모든 역학적 거동들은 온도 및 변형률 속도와 변형률이 달라도 즉 변형이력이 달라도 내부시간 ζ 에 대해서 그래프를 그리면 중첩되게 된다는 것을 의미한다. 이러한 시간-온도-변형에 대한 중첩은 Drozdov의¹⁷ 모델에서도 얻어지며 clock model로 불리워지는 대부분의 조성방정식들이 가지는 공통점 중의 하나이다.

4. 결 론

지금까지 개발된 고체 고분자의 항복과 이를 기술할 수 있는 조성방정식 이론에 대해서 고찰하였다. 고분자 유체와는 달리 고분자 고체는 평형에서 더 멀리 떨어진 상태에서의 거동이기 때문에 이론적 접근이 상대적으로 덜 체계적이고 근본 원리에 바탕을 두기 어려운 취약점을 가지고 있다. 예를 들면 평형에 상대적으로 더 가깝기 때문에 고분자 유체의 경우 평형통계역학으로부터 유도된 고무탄성이론이 응용된 조성방정식이 많지만 비정질 고체 고분자의 경우 유리전이온도 이하이기 때문에 이러한 잘 정돈된 이론을 사용하기 어렵다. 게다가 아직까지 결정성 고체 고분자까지 구분할 수 있는 이론은 개발되지 못한 상태이다. 이는 고분자 유체의 경우 활발한 열운동으로 분자운동을 상대적으로 용이하게 평균화할 수 있는 예를 들면 Fokker-Plank 방정식과⁵⁹ 같은 이론적인 도구들이 있지만 고체 고분자의 경우엔 비정질 고분자로 한정한다고 하여도 부족한 편이다. 이는 아직까지 일반적인 비가역 현상을 기술할 수 있는 물리학이 발전 중이기 때문이라고도 할 수 있다.

지금까지 개발된 고분자 고체의 항복이론 들의 대부분은 조성방정식으로부터 유도된 것이 아닌 연구자들의 항복에 대한 개념을 고분자 구조의 단순화를 통해서 수식화한 것으로 몇몇 연구자의 결과를 제외하고는 모두 Eyring 모델과 근본적으로 다른 점이 없다. 이러한 항복이론이 제공하는 것은 항복응력과 변형률 속도 사이의 관계이지만 이러한 관계식은 flowing rule로 사용되어 고분자 고체의 조성방정식

을 개발하는데 사용되어지기도 하였다. 고분자 고체의 역학적 거동을 이해하기 위해서는 필수적으로 항복거동과 strain softening 현상 및 strain hardening을 기술할 수 있는 비선형 점탄성 조성방정식의 개발이 필수적이며 이에 대해서는 많은 성과가 있었다. 하지만 향후에는 항복에 대한 보다 자세한 분자론적 이해가 필요하며 동시에 결정성 고분자의 변형에 따른 결정의 배향 및 결정화도와 연신 후의 물성변화를 예측할 수 있는 조성방정식의 개발이 기대된다. 또한 이 총설에서는 전단항복에 의한 소성거동만을 다루었지만 crazing과 전단항복의 경쟁적인 관계를 해석할 수 있는 이론의 개발도 향후의 연구과제라고 할 수 있다. 특히 연신에 따른 역학적 성질의 변화를 예측할 수 있는 조성방정식의 개발은 앞에서 소개한 다른 어떤 연구과제보다도 산업적인 가치가 더 높을 것이다.

참 고 문 헌

1. A. S. Khan and S. Huang, "Continuum Theory of Plasticity", John Wiley & Sons, New York, 1995.
2. J. Lubliner, "Plasticity Theory", Macmillian Publishing Co., New York, 1990.
3. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1983.
4. N. W. Tschoegl, "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior", Springer-Verlag, Berlin, 1989.
5. Z. H. Stachurski, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 407 (1997).
6. B. Bernstein and A. Shokoh, *J. Rheol.*, **24**, 189 (1980).
7. W. G. Knauss and I. J. Emri, *Computers & Structures*, **13**, 123 (1981).
8. R. M. Shay and J. M. Caruthers, *J. Rheol.*, **30**, 781 (1986).
9. R. W. Rendell, K. L. Ngai, G. R. Fong, A. F. Yee, and R. J. Bankert, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 2 (1987).
10. M. C. Boyce, D. M. Parks, and A. S. Argon, *Mech. Mater.*, **7**, 15 (1988).
11. A. S. Wineman and W. K. Waldron, Jr., *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1217 (1993).
12. S. R. Lustig, R. M. Shay, and J. M. Caruthers, *J. Rheol.*, **40**, 69 (1996).
13. T. A. Tervoort, E. T. J. Klompen, and L. E. Govaert, *J. Rheol.*, **40**, 779 (1996).
14. G. Spathis and C. Maggana, *Polymer*, **38**, 2371 (1997).
15. R. A. Schapery, *Mech. Time-Dependent Mater.*, **1**, 209 (1997).
16. A. D. Drozdov, *J. Rheol.*, **41**, 1223 (1997).
17. A. D. Drozdov, *Int. J. Solids Structures*, **35**, 2315 (1998).
18. A. Wineman and J. H. Min, *Mech. Time-Dependent Mater.*, **2**, 37 (1998).
19. K. S. Cho and S. Y. Kim, *Macromol. Theor. Simul.*, **9**, 328 (2000).
20. K. S. Cho and S. Y. Kim, *Macromol. Theor. Simul.*, **9**, 336 (2000).
21. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
22. T. Lee and H. Eyring, *J. Appl. Phys.*, **26**, 793 (1955).
23. R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3950 (1966).
24. M. Theodorou, B. Jasse, and L. Monnerie, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 3231 (1985).
25. Z. Xu, B. Jasse, and L. Monnerie, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 355 (1989).
26. A. S. Argon, *Phil. Mag.*, **28**, 839 (1973).
27. J. C. M. Li and J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4248 (1970).
28. J. Weertman and J. R. Weertman, "Elementary Dislocation Theory", Oxford Univ. Press, New York, 1992.
29. P. B. Bowden and S. Raha, *Phil. Mag.*, **29**, 149 (1974).
30. M. G. Bereton, R. A. Duckett, S. H. Joseph, and P. J. Spence, *J. Mech. Phys. Solids*, **25**, 127 (1977).
31. K. Huang, "Statistical Mechanics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1987.
32. W. L. Mattice and U. W. Suter, "Conformational Theory of Large Molecules", John Wiley & Sons, New York, 1994.
33. K. C. Rusch and R. H. Beck, Jr., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B3**, 365 (1969).
34. J.-C. Bauwens, *Polymer*, **21**, 699 (1980).
35. Z. H. Stachurski, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3231 (1986).
36. Z. H. Stachurski, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3237 (1986).
37. S. R. de Groot and P. Mazur, "Non-Equilibrium Thermodynamics", Dover, New York, 1984.
38. D. Jou, J. Casas-Vazques, and G. Lebon, "Extended Irreversible Thermodynamics", Springer-Verlag, Berlin, 1996.
39. B. C. Eu, "Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics", John Wiley & Sons, New York, 1992.
40. B. C. Eu, "Nonequilibrium Statistical Mechanics-Ensemble Method", Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1998.
41. P. H. Mott, A. S. Argon, and U. W. Suter, *Phil. Mag. A*, **67**, 931 (1993).
42. J. Weertman, *Metallur. Trans. A*, **16A**, 2231 (1985).
43. M. Remoissenet, "Waves Called Solitons, Concept and Experiments", 2nd Ed., Springer, Berlin, 1996.
44. A. C. Newell, *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, **50**, 1127 (1983).
45. F. H. Muller and K. Jäckel, *Kolloid Z.*, **129**, 145 (1952).

46. J. D. Ferry and R. A. Statton, *Kolloid Z.*, **171**, 107 (1960).
47. L. Xie, D. W. Gidley, H. A. Hristov, and A. F. Yee, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **33**, 77 (1995).
48. A. Seeger and P. Schiller, "Kinks in Dislocation Lines and Their Effects on the Internal Friction in Crystals", in Chapter 8 of "Physical Acoustics vol. 3 Part A", ed. W. P. Mason, Academic Press, New York, 1966.
49. T. N. Krupenkin and P. L. Taylor, *Macromolecules*, **28**, 5819 (1995).
50. S. S. Jang and W. H. Jo, *Macromol. Theor. Simul.*, **8**, 1 (1999).
51. R. N. Haward and G. Thacray, *Proc. Roy. Soc. A.*, **302**, 453 (1968).
52. R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworths, Boston, 1988.
53. E. H. Lee, *J. Appl. Mech.*, **36**, 1 (1969).
54. A. I. Leonov, *Rheol. Acta*, **15**, 85 (1976).
55. A. E. Green and P. M. Naghdi, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **18**, 251 (1964).
56. J. R. Rice, *J. Mech. Phys. Solids*, **19**, 433 (1971).
57. K. C. Valanis, *Arch. Mech.*, **23**, 517 (1971).
58. P. Haupt, "Thermodynamics of Solids", in "Non-Equilibrium Thermodynamics with Applications to Solids", ed. W. Muschik, Springer-Verlag, Wien, 1993.
59. R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2, Kinetic Theory", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1987.