

식스트로피 거동 및 전단유동의 급개시 실험을 통한
바셀린의 시간의존성 유동거동 연구

송기원 · 곽윤정 · 장갑식 · 구자승
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Time-Dependent Flow Properties of Vaseline(Petrolatum) :
Thixotropic Behavior and Start-Up Experiment

Ki-Won Song, Yun-Jeong Kwak, Gap-Shik Chang, and Ja-Seung Koo
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

바셀린은 C_nH_{n+2} 의 조성을 갖는 포화 탄화수소류로서 미결정의 고체 탄화수소가 액체 탄화수소중에 분산되어 있는 겔구조로 형성되어 있다. 이러한 겔구조를 갖는 물질은 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear-thinning 특성뿐만 아니라 측정시간에 따라 그 유동거동이 변화하는 시간 의존성(time-dependent flow behavior)을 나타낸다[1].

분산계의 시간의존특성을 알아보기 위해서는 일반적으로 다음과 같은 세가지 실험방법이 주로 사용된다. 첫 번째는 정지상태의 시료에 순간적으로 일정 전단속도를 가하여 시간 경과에 따른 응력 변화를 측정하는 일정전단속도 부가법이 있으며, 이로부터 시간 경과에 따른 시료의 내부구조 파괴 또는 형성과정을 파악할 수 있다[2]. 두 번째 방법은 전단속도의 단계적 증감법으로 전단속도를 일정한 속도로 증가시킨 후 다시 감소시키는 과정에서 전단응력의 변화를 측정하여 $\sigma - \dot{\gamma}$ 곡선의 형태로부터 thixotropy 또는 rheopexy의 여부를 판정할 수 있으며 히스테리시스 루프의 면적으로부터 시료의 내부구조 변화를 고찰할 수 있다[3]. 그리고 마지막으로 전단속도의 급격 감소법이 있는데 이는 어떤 정상상태로부터 다른 정상상태로 전환되는 과정에서 발생하는 유동특성 변화를 시료의 내부구조 변화에 관련시켜 파악하고자 하는 실험기법이다[4].

본 연구에서는 부가된 외력에 의한 내부구조의 파괴 및 재형성 과정의 불균형에 기인하는 바셀린의 시간의존유동특성을 일정 전단속도 부가법과 전단속도의 단계적 증감법을 사용하여 검토하였다.

실험

시료는 국내 시판중인 상용 백색바셀린(Sung-Kwang. Co.)을 채택하였다.

유변학적 성질의 측정은 Rheometric Scientific(USA)의 스트레인 제어방식(strain-controlled) 레오메터인 Advanced Rheometric Expansion System(모델명: ARES-200FRTN1)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 sandpaper를 부착한 직경 25mm의 평행원판을 채용하였으며, 측정시 원추와 원판사이의 간격은 $d=1.5\text{mm}$ 로 일정하게 유지하였다.

일정 전단속도 부가 실험에서는 $\dot{\gamma} = 0.05, 0.5, 5, 50, 100$ 1/s를 바셀린에 7000 s동안 부가하여 시간경과에 따른 전단응력의 변화를 관찰하였다. 그리고 전단속도의 단계적 증감 실험에서는 전단속도를 0에서 $\dot{\gamma}_{max}$ 까지 증가시킨 후 같은 속도로 $\dot{\gamma}_{max}$ 에서 0까지 감소시켰으며 다시 동일한 조건으로 반복하는 2-cycle측정을 실시하였다. 이때 $\dot{\gamma}_{max}$ 는 50, 100 1/s로 부여하였으며 한 cycle 당 측정시간을 각각 10, 30, 50 min으로 달리 하였을 때 얻어지는 히스테리시스 루프로부터 시간경과에 따른 내부구조의 파괴 및 형성 정도를 살펴보았다.

바셀린은 측정과정에서 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시 마다 새로운 시료를 사용하였다. 측정온도는 37 °C로 고정하였으며 시료가 온도평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 실시하였다. 또한 온도 평형과 시료충진에 의한 잔류응력이 존재하지 않도록 시료충진후 안정화에 필요한 충분한 시간을 부여하였다.

바셀린과 같이 두 개의 상을 갖는 분산계는 측정시에 벽면 미끄러짐 현상(wall slip)이 발생한다[5]. 따라서 이전 연구결과[6]를 바탕으로 벽면 미끄러짐 현상을 최소화한 조건에서 모든 실험을 실시하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 일정전단속도 부가법에 의한 측정 결과로서 여러 가지 크기의 전단속도 ($\dot{\gamma} = 0.05 \sim 100$ 1/s)를 갑자기 부가하였을 경우의 응력성장함수를 응력의 평형치로 나눈 환산치 [$\sigma^+(t, \dot{\gamma}) / \sigma^+(\infty, \dot{\gamma})$]를 시간에 대하여 나타낸 것이다. 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.05, 0.5, 5$ 1/s에서는 전단속도가 증가함에 따라 응력이 최대치(σ^+_{max})에 도달하는 시간(t_{max})은 짧아지며 정상상태 응력에 대한 응력성장함수의 비도 커지고 있다. 그리고 전단속도가 증가함에 따라 응력성장 이후 정상상태에 도달하는 시간은 점차 단축됨을 알 수 있다. 그러나 $\dot{\gamma} = 50, 100$ 1/s일 때는 $\dot{\gamma} = 5$ 1/s

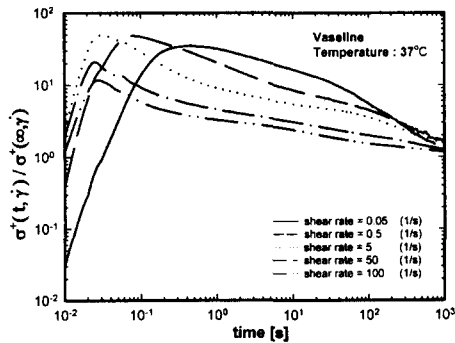


Fig. 1. Reduced stress growth function for vaseline at various shear rates.

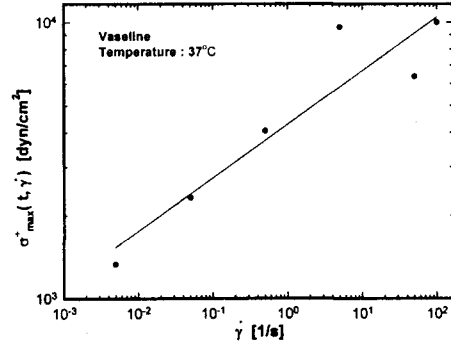


Fig. 2. Maximum stress vs. shear rate for vaseline.

보다 더 낮은 환산치를 가지며 응력이 최대치에 도달하는 시간도 거의 일정하다 (Table 1 참조). $\dot{\gamma} = 50$ 1/s 이상에서의 이러한 결과는 측정시스템의 시간분해능력의 한계에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 응력성장함수의 최대치에 미치는 전단속도의 영향을 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 최대응력치는 대수 스케일에서 전단속도에 대해 선형적 관계를 나타냄을 알 수 있다.

Table 1. Values of σ^+_{max} , t_{max} , and $\sigma^+(\infty, \dot{\gamma})$ for vaseline at each shear rate.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	σ^+_{max} (dyn/cm ²)	t_{max} (min)	$\sigma^+(\infty, \dot{\gamma})$ (dyn/cm ²)
0.05	2325	0.45	66.6
0.5	4051.5	0.08	84.5
5	6599.38	0.03	135.5
50	6381.55	0.03	345.14
100	9998.31	0.03	869.82

Fig. 3와 Fig. 4는 전단속도의 단계적 증감법에 의한 측정 결과로서 각각 $\dot{\gamma}_{max}$ 는 50 1/s과 100 1/s로, 1cycle당 측정 시간은 10, 30, 50 min으로 각기 달리한 경우이다. 전단속도를 증가시킬 때 나타나는 전단응력의 상승곡선에 비해 전단속도를 감소시킬 때 나타나는 전단응력의 하강곡선이 보다 낮게 나타나는 히스테리시스 루프를 형성한다. 이로부터 바셀린은 시간경과에 따라 응력 회복이 감소하는 식소트로피 거동을 보임을 알 수 있다. 이러한 식소트로피 거동은 전단속도하에서 물체의 연속적인 구조 파괴에 기인하는 것으로, 2nd-cycle에서 식소트로피 거동이 감소하는 것으로 보아 전단속도에 따른 구조파괴가 1st-cycle에서 대부분 일어남을 알 수 있다.

전단속도에 따른 바셀린의 구조파괴 정도를 정량적으로 살펴보기 위해 히스테리시스 루프의 면적을 계산하였으며 이를 Table 2에 나타내었다. 이때 히스테리시스 루프의 면적이 클수록 구조파괴의 정도가 큼을 의미한다. 동일한 $\dot{\gamma}_{max}$ 에서 시간에 따른 히스테리시스 루프의 면적을 살펴보면 1st-cycle에서는 측정시간이 길어질수록 면적이 감소하고 있다. 이는 측정시간이 길수록 전단속도가 상승할 때 이미 구조의 파괴가 많이 일어나기 때문에 전단응력의 상승곡선과 감소곡선의 차가 줄어들어 그에 따른 면적도 감소한 것으로 보인다. 또한 측정시간이 길수록 전체적인 응력값이 감소하는데 이는 구조의 파괴에 의해 유동에 대한 저항의 감소로 인한 것이다. 이런 경향은 $\dot{\gamma}_{max}$ 가 클수록 더욱 두드러지게 나타난다. 즉 전단속도가 클수록 시간경과에 따른 구조의 파괴정도가 더욱 크게 나타난다고 생각된다. 반면 2nd-cycle에서는 측정시간에 따른 별다

큰 경향을 보이지 않는다.

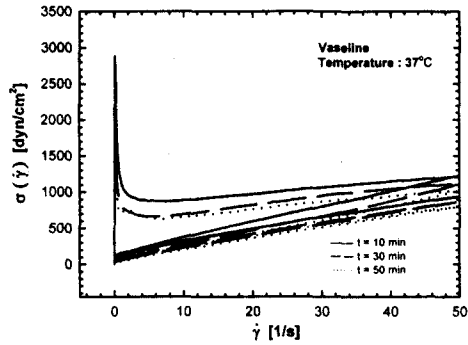


Fig. 3. Thixotropic behavior for vaseline at maximum shear rate of 50 1/s.

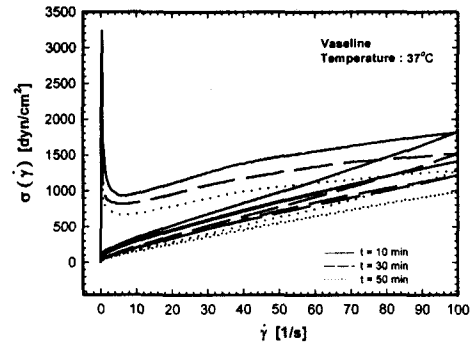


Fig. 4. Thixotropic behavior for vaseline at maximum shear rate of 100 1/s.

Table 2. Thixotropic areas for vaseline at various maximum shear rates and shearing times.

shearing time (min)	thixotropic area (dyn / cm ² · s)			
	$\dot{\gamma}_{max} = 50$ (1/s)		$\dot{\gamma}_{max} = 100$ (1/s)	
	1st-cycle	2nd-cycle	1st-cycle	2nd-cycle
10	17480	391.21	44690	1313.7
30	15870	958.44	43630	1822.2
50	14900	569.71	37620	1140.9

감사의 글

본 논문은 보건복지부의 보건의료기술 연구개발사업 (HMP-98-D-2-0054)의 제 4세부과제 수행 결과의 일부를 수록한 것으로서 연구비를 지원해 주신 관계당국에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

참고문헌

[1] C.F.Shoemaker and P.I.Figoni, *Food Techology*, **39**, 110 (1984).
 [2] P.I.Figoni and C.F.Shoemaker, *J.Texture Studies*, **12**, 287 (1981).
 [3] H.A.Barnes, *J.Non-Newtonian Fluid Mech*, **70**, 1 (1997).
 [4] J.Mewis, *J.Non-Newtonian Fluid Mech*, **6**, 1 (1979).
 [5] A.S. Yoshimura and R.K. Prud'homme, *J.Rheol.*, **32**, 575 (1988).
 [6] 송기원, 구자승, 장갑식, *유변학의 이론과 응용 (한국유변학회 추계학술발표회 논문집)*, **4(2)**, 41 (2000).