

대진폭 전단유동장에서 상용 마요네즈의 비선형 점탄성 거동 : 실험적 예비 연구

차자호 · 장갑식 · 송기원
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Large Amplitude Oscillatory Shear Flow Behavior of Commercial Mayonnaises : Preliminary Experimental Study

Jah-Ho Cha, Gap-Shik Chang, and Ki-Won Song
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

1. 서론

물질의 완화탄성률은 변형의 크기에 의존하지 않으며 또한 자극(변형량)과 이에 대한 응답(응력)간의 관계는 그 이전에 가해진 변형의 크기에 영향을 받지 않는다는 가정으로부터 유도된 Boltzmann의 중첩원리(superposition principle)는 물질의 선형 점탄성 거동을 설명하기 위한 가장 기본적인 구성방정식으로 제시되고 있다. 이러한 선형 점탄성 거동은 물질에 가해진 변형량이 작은 경우에 발생하며 변형량과 응력간의 관계는 시간에만 의존한다[1,2]. 그러나 변형의 크기 또는 변형속도가 증가하면 Boltzmann의 이 두가지 가정은 성립하지 않게 된다. 결과적으로 선형 점탄성 거동과는 달리 변형량과 응력간의 선형성이 사라지며, 변형량에 대한 응력비가 시간 및 가해진 변형의 크기에 의존하는 비선형 점탄성 거동(nonlinear viscoelastic behavior)이 발생하게 된다[3,4].

본 연구에서는 대진폭 진동 전단 변형하에서 발생하는 마요네즈의 비선형 점탄성 거동을 비교적 취급이 용이한 저장탄성률과 동적점도의 변형량 의존성 해석을 통해 실험적으로 규명하였다. 본 논문에서는 변형량과 응력간의 선형성이 인정되는 저장탄성률 및 동적점도의 선형 점탄성 응답한계를 결정하고 이들에 미치는 각주파수의 영향을 보고하였다. 그리고 비선형 영역에 있어서 탄성적 거동 및 점성적 거동의 변형량 증가에 따른 감소 거동을 비교하였다. 나아가서 비선형 점탄성 거동의 정도를 탄성적 성질과 점성적 성질에 대해서 각각 정량적으로 평가할 수 있는 비선형 거동 지수를 정의하고 이들에 미치는 각주파수의 영향에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 측정 시스템

본 연구에서 사용한 시료로는 현재 오투기 식품(주)에서 국내 시판중인 세 종류의 상용 마요네즈(상품명 : GOLD, FRESH, HALF)를 선정하였다. 시료 구입시 제품의 변형 및 변질 상태에 주의하였으며 5 °C의 저온에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

대진폭 진동 전단 변형하에서 시료의 점탄성 측정에는 Rheometric Scientific Inc.(USA)의 점탄성유체 및 반고형 물질 전용의 레오메트리 시스템인 Advanced

Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-BATH-STD)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 직경 $D = 25 \text{ mm}$ 의 평행원판을 채용하였으며 두 원판사이의 간격은 $h = 1 \text{ mm}$ 로 일정하게 유지하였다. 또한 마요네즈의 유변학적 성질 측정시에는 무시할 수 없는 상당한 정도의 벽면 미끄러짐(wall slip) 현상이 발생하므로[5,6] 실제 측정시에는 시료와 측정부 벽면과의 미끄러짐 방지를 위해 양 원판 표면에 적당한 거칠기의 사포(sandpaper)를 부착하였다.

2.2. 측정방법 및 실험조건

일정한 각주파수 ω 를 유지하면서 시간 t 에 따라 스트레인의 진폭이 $\gamma_0 = \gamma_0(t)$ 로 점차 증가하는 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단 변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하였다. 스트레인의 진폭은 $\gamma_0 = 0.07 \sim 625 \%$ 범위에서 대수 스케일에 따라 단계적으로 증가시켰으며 각주파수 $\omega = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50 \text{ rad/s}$ 에 대해 각각 측정을 실시하였다.

이상의 실험에서 마요네즈는 측정 중에 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시마다 새로운 시료를 사용하였다. 또한 시료 충전에 의한 잔류응력이 존재하지 않도록 시료가 안정화되기 위한 충분한 시간을 부여하였다. 측정 온도는 모든 실험 조건에서 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며 시료가 온도 평형 상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 동적 점탄성의 변형량 및 각주파수 의존성

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 HALF 마요네즈에 있어서 각주파수 $\omega = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50 \text{ rad/s}$ 인 경우 스트레인 진폭 $\gamma_0 = 0.07 \sim 625 \%$ 범위에서의 저장탄성률 $G'(\omega, \gamma_0)$ 및 동적점도 $\eta'(\omega, \gamma_0)$ 의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 저장탄성률은 각주파수가 증가함에 따라 스트레인의 전 영역에서 약간씩 증대되고 있으나 그 차이는 그다지 크지 않다. 또한 작은 크기의 스트레인 범위에서의 저장탄성률은 스트레인 증가에 무관하게 일정한 값을 갖는 선형성을 나타내고 있다. 그러나 스트레인 진폭이 약 4 %이상의 영역에서는 변형량 증가에 따라 저장탄성률이 급격히 감소하는 비선형 거동이 발생하고 있다.

한편 Fig. 2로부터 동적점도는 각주파수가 증가함에 따라 스트레인의 전 영역에서 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 작은 크기의 스트레인 범위에서의 동적점도는 Fig. 1의 경우와 마찬가지로 스트레인 증가에 관계없이 일정한 값을 갖는 선형성을 유지하고 있다. 그러나 스트레인 진폭이 약 6 % 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 동적점도가 서서히 증가하여 스트레인 진폭이 100 % 정도에서 최대치를 가지면서 다시 점차로 감소하는 비선형 거동을 나타내고 있다. 이러한 경향은 고분자 액체에서 관찰되는 비선형 거동[7,8]과는 구별되는 특이한 거동이라고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 마요네즈의 동적 점탄성은 미소 변형하에서는 변형의 크기에 무관한 선형 거동을 나타내지만 어느 임계 변형량 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 저장 탄성률은 급격히 감소하고 동적점도는 서서히 증가하다가 변곡점을 가진 후 점차로 감소하는 비선형 거동이 발생한다고 할 수 있다. 그리고 대변형하에서의 비선형 거동은 저장탄성률이 동적점도에 비해 더욱 현저한 변형량 의존성을 나타내며 또한 보다 작은 스트레인 영역에서 비선형 거동이 발

생함을 알 수 있다.

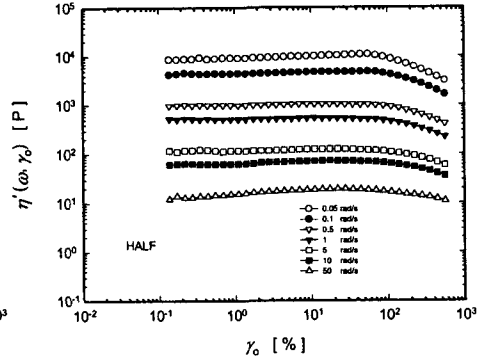
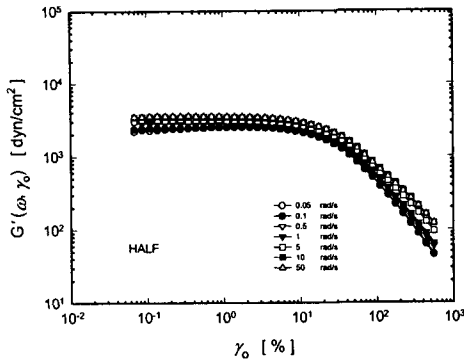


Fig. 1. Strain dependence of storage modulus for HALF mayonnaise at various angular frequencies. Fig. 2. Strain dependence of dynamic modulus for HALF mayonnaise at various angular frequencies.

3.2. 선형 점탄성 응답한계

선형 점탄성 응답한계를 결정하기 위해 먼저 명백한 선형성이 인정되는 작은 변형하에서의 저장탄성률 및 동적점도의 평균치 [$G'(\omega)$, $\eta'(\omega)$]에 대한 동적점탄성의 비 [$G'(\omega, \gamma_0)/G'(\omega)$ 및 $\eta'(\omega, \gamma_0)/\eta'(\omega)$]를 계산하였다.

이 때 저장 탄성률과 동적점도의 감소비 또는 증가비가 $\pm 5\%$ 이내의 범위를 선형 점탄성으로 인정하였으며, 선형보간법(linear interpolation method)을 활용하여 저장탄성률의 선형 응답한계 γ_{EL} 및 동적점도의 선형 응답한계 γ_{VL} 을 구하였다.

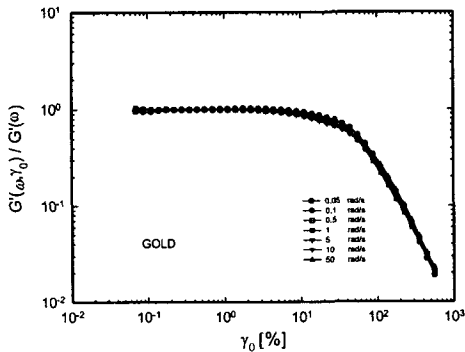


Fig. 3. Reduced storage modulus as a function of strain amplitude for GOLD mayonnaise at various angular frequencies.

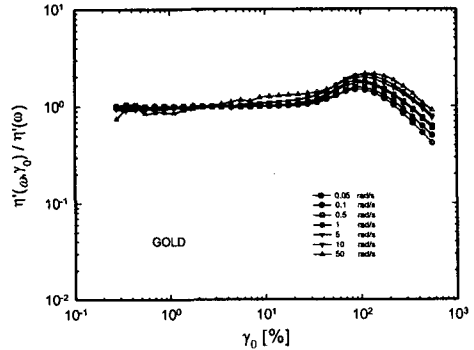


Fig. 4. Reduced dynamic viscosity as a function of strain amplitude for GOLD mayonnaise at various angular frequencies.

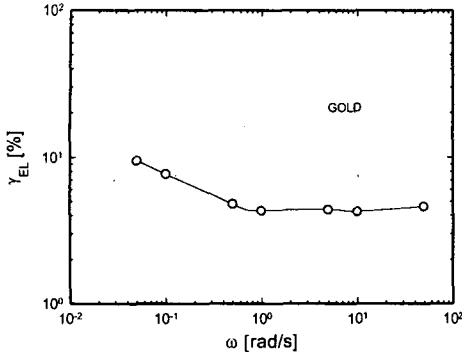


Fig. 5. Elastic strain limit of linear viscoelastic response against angular frequency for GOLD mayonnaise.

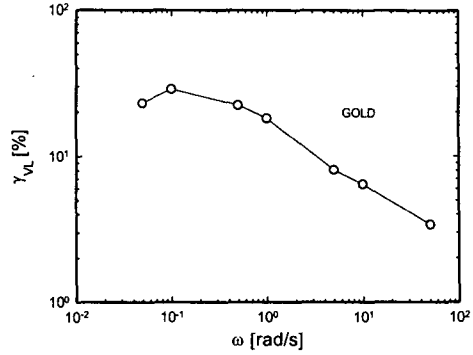


Fig. 6. Viscous strain limit of linear viscoelastic response against angular frequencies for GOLD mayonnaise.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 GOLD 마요네즈의 선형 점탄성에 대한 저장탄성률 및 동적점도의 비의 변형량 의존성을 나타낸 것이다. 작은 크기의 스트레인 범위에서 동적 점탄성의 비는 1의 값을 갖지만 임계 변형량 이상에서는 변형량 증가에 따라 탄성적 성질과 점성적 성질이 서로 상이하게 변화하는 비선형 거동을 보이고 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 Fig. 3 및 Fig. 4로부터 계산된 GOLD 마요네즈에 대한 저장탄성률과 동적점도의 선형 응답한계 γ_{EL} 및 γ_{VL} 를 각주파수 ω 의 변화에 따라 도시한 것이다. 각주파수가 $\omega = 0.5$ rad/s 이상의 영역에서는 저장탄성률의 선형 응답한계 γ_{EL} 은 각주파수에 의존하지 않는 일정치를 갖는다. 그러나 각주파수 $\omega = 0.5$ rad/s 이하인 영역에서의 γ_{EL} 은 각주파수가 감소할수록 점차 증가하는 경향을 보인다. 이와는 달리 동적점도의 선형응답한계 γ_{VL} 은 전 각주파수 영역에서 각주파수가 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

3.3 비선형 거동 지수

Fig. 1 및 Fig 2로부터 알 수 있듯이 비선형영역서의 저장 탄성률 및 동적점도의 변형량 의존성은 양대수(log-log)그래프에서 직선적으로 감소하는 거동을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 다음과 같은 지수 함수를 사용하여 마요네즈의 비선형 점탄성 거동의 정도를 정량적으로 평가하였다.

$$G'(\omega, \gamma_0) = K_E \gamma_0^{-N_E} \tag{1}$$

$$\eta'(\omega, \gamma_0) = K_V \gamma_0^{-N_V} \tag{2}$$

여기서 K_E 및 K_V 는 상수이며, N_E 및 N_V 는 각각 탄성적 성질 및 점성적 성질의 비선형 거동의 정도를 정량적으로 나타내는 물리량이다.

Fig. 7 및 Fig. 8은 각각 GOLD 및 FRESH 마요네즈의 비선형 거동 지수 N_E , N_V 를 나타낸 것이다. 양 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 광범위한 각주파수 영역에서 마요네즈의 비선형 거동 지수는 각주파수에 의존하지 않고 일정한 값을 유지하고 있다.

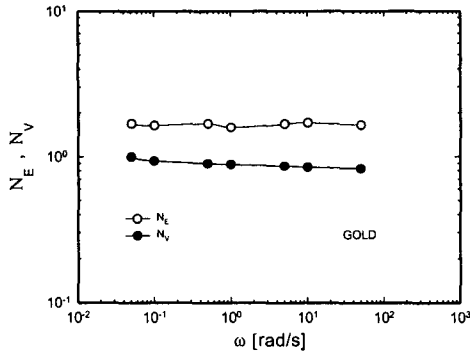


Fig. 7. Nonlinear behavior indices against angular frequency for GOLD mayonnaise.

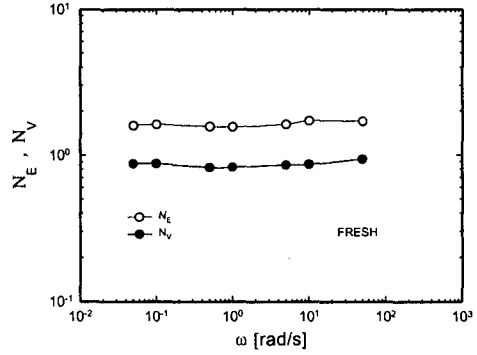


Fig. 8. Nonlinear behavior indices against angular frequency for FRESH mayonnaise.

4.참고문헌

- [1] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [2] J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing : Theory and Application", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [3] A. J. Giacomin and J. G. Oakley, *J. Rheol.*, **36**, 1529 (1992).
- [4] A. J. Giacomin and R. S. Jeyaseelan, *J. Rheol.*, **37**, 811 (1993).
- [5] J. Plucinski, R. K. Gupta, and S. Chakrabarti, *Rheol. Acta*, **37**, 256 (1998).
- [6] J. A. Goshawk, D. M. Binding, D. B. Kell, and R. Goodacre, *J. Rheol.*, **42**, 1537 (1998).
- [7] K. W. Song, G. S. Chang, C. B. Kim, J. O. Lee, and J. S. Baik, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 1083 (1996).
- [8] K. W. Song and G. S. Chang, *Korean J. Rheol.*, **10**, 173 (1998).