

<연구논문>

## 마요네즈 콜로이드 용액의 응력완화에 관한 연구

방정환\* · 윤승희† · 김남정†† · 김응렬

\*서남대학교 화학과, †두산연구소

††삼육대학교 화학과, 한양대학교 자연과학대학 화학과

(1995년 2월 14일 접수)

## Stress Relaxation of Mayonnaise Colloidal Solution

Jeong Hwan Bang\*, Seung Hee Yoon†, Nam Jeong Kim†† and Eung Ryul Kim

\*Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea

†Doosan Technical Center

††Department of Chemistry, Korean Sahmyook University, Seoul 130-650, Korea

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received February 14, 1995)

### 요 약

고체가 아닌 계인 마요네즈에 대해 Couette형 점도계를 사용하여 일정한 전단속도에서 시간과 더불어 전단응력이 감소하는 응력완화 곡선을 온도 20°C, 25°C, 30°C, 34°C, 40°C에서 얻었다. 이현상을 설명하기 위하여 구조가 형성되는 flow unit 2와 구조가 파괴되는 flow unit 3에 대한 fraction ( $X_2$ ,  $X_3$ )사이의 평형을 생각하고  $X_2$ 와  $X_3$ 에 해당하는 항에 실험적 조건인  $\dot{s} = \rho(t, +t)$ 의 관계를 적용하여 다음과 같은 응력완화에 관한 식을 구하고 이식을 실험결과에 적용하여 유동파라메타를 구하였으며 그 파라메타중의 평형상수 K와 실험 온도를 이용하여 열역학 파라메타를 구하였다.

$$f = \frac{X_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} [(\beta_2)_0 \dot{S} \exp(C_2 S^2/RT)] + \frac{X_3}{\alpha_3} \sinh^{-1} [(\beta_3)_0 \dot{S} \exp(-C_3 S^2/RT)]$$
$$= \frac{1}{1 + K \exp(C_0 \rho^2(t_0 + t)^2/RT)} (1/\alpha_2) \sinh^{-1} [(\beta_2)_0 \dot{S} \exp(C_2 S^2/RT)]$$
$$+ \frac{K \exp(C_0 \rho^2(t_0 + t)^2/RT)}{1 + K \exp(C_0 \rho^2(t_0 + t)^2/RT)} (1/\alpha_3) \sinh^{-1} [(\beta_3)_0 \dot{S} \exp(-C_3 S^2/RT)]$$

**Abstract**— For the non-solid system, the phenomenon that stress decreases with time at a constant shear rate is called the stress relaxation. We obtained the stress relaxation data for mayonnaise by using Couette type rotational viscometer at 20°C, 25°C, 30°C, 34°C and 40°C. In order to explain this phenomenon, we introduced the experimental condition,  $\dot{s} = \rho(t, +t)$ , to  $X_2$  and  $X_3$  which are the fractions of the flow units for the structure formation and the structure deformation, respectively, in the total flow equation, and therefore, we derived the following equation of stress relaxation. By applying this equation to the experimental data, flow parameters were obtained.

**Keywords** : Stress relaxation, shear rate, flow equation, structure deformation, flow parameter, thermodynamic parameter.

## 1. 서 론

점탄성 물질(viscoelastic material)의 유변학적 특성을 조사하는 방법으로 stress relaxation이 많이 이용된다. stress relaxation은 고체나 액체에 대해서 시간에 따른 변형을 조사하기 위하여 실험되었던 것으로서 일정한 변형률에서 시간이 경과함에 따라 stress가 점차 감소하다가 오랜시간 지난후에는 일정한 값에 도달하는 현상을 부르는 용어이다.[1]

이와 같은 응력완화 현상은 물질 내에 존재하는 분자들의 flow process에 기인하는 것으로 점탄성 물질의 중요한 특성중의 하나이다. 응력완화 현상에 대한 연구로는, 고체로 간주되는 물질의 경우에 Trouton과 Ranking[2]이 탄성을 나타내는 springs과 점성을 표시하는 dashpots를 조합하여 구성된 역학적인 모델을 사용하여 조사한 이래, 그와 유사한 model들이 많은 연구자들에 의해 제안되어 왔다[3-7].

현탁액이나 에멀전 등과 같은 계에 대해서 stress relaxation은 shear rate를 일정하게 유지시켰을 때 관측되는데, 주로 thixotropic material에 대하여 알려져 있다. 여기서, thixotropic material란 일반적으로 shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 물질로서 페인트, 화장품, 식품 등에서 쉽게 찾아볼 수 있다. 이러한 물질의 유동 메카니즘에 대해서는 그 유동적 성질을 조사함에 의해 다양한 연구가 이뤄져 왔다[8-14].

그러나 액체의 stress relaxation에 대해서는 고체에 대한 것 만큼 활발한 연구가 이뤄져 오지 못하였다. Berg[15]는 cement suspension에 대하여 Couette type rheometer를 사용하여 여러가지 일정한 shear rate에서 shear stress의 시간에 따른 변화 곡선을 얻었는데  $\dot{\gamma}$  (shear rate) = 1,283 sec<sup>-1</sup> 이하에서 stress relaxation을 관측하였다.

또한 Hahn 등 [16]은 그들이 제안한 thixotropic flow equation을 써서 mineral oil에 대한 Weltmann의 실험 결과[17]에 적용하여 고체가 아닌 물질의 stress relaxation현상을 설명한 바 있었다.

우리는 여기서 thixotropic material로 알려진 마요네즈를 시료로 선택하여 Couette type rotational viscometer에서 온도에 따른 stress relaxation을 실험하였다. 이러한 실험 결과를 분석하기 위하여 Bang의 shear rate에 따른 flow unit의 전환과 관련된 flow equation[18]에다가 flow unit가 shear rate를 일정

하게 가해진 상태에서도 시간에 따라 전환된다는 생각을 도입하여 stress relaxation equation을 유도하였고 그 이론식과 실험결과들을 비교함으로써 적용성을 고찰해 보고자 한다.

## 2. 이 론

Ree-Eyring이 제안한 일반적인 유동방정식[19]은 다음과 같이 나타내진다.

$$f = \sum X_n f_n = \sum (X_n / \alpha_n) \sinh^{-1} (\beta_n \dot{\gamma}^2) \quad (1)$$

여기서, X<sub>n</sub>은 n번째 flow unit의 mole fraction을 나타내고, 1/α<sub>n</sub>는 λ<sub>2</sub> λ<sub>3</sub> λ / 2kT로서 shear modulus이고, 이때의 λ<sub>2</sub> λ<sub>3</sub> λ는 서로 유사한 molecular dimension이며 β는 relaxation time을 의미한다. 일반적으로 고농도의 계에 대해서 분산매나 아주 작은 입자에 의한 Newtonian flow unit의 기여가 적으므로 무시할 수 있다. 본 연구에서는 두개로 대표되는 non-Newtonian flow unit만을 고려하였다. 그 두 flow unit중 구조가 생기는 flow unit를 flow unit 2라 하면 그에 관한 stress는[20]

$$f_2 = (X_2 / \alpha_2) \sinh^{-1} [(\beta_2)_0 \dot{\gamma} \exp(c_2 \dot{\gamma}^2 / RT)] \quad (2)$$

와 같이 표현되고 또 하나는 구조가 파괴되는 것으로서 flow unit 3으로 나타냈는데, 그에 관한 stress[14]는 다음과 같다.

$$f_3 = (X_3 / \alpha_3) \sinh^{-1} [(\beta_3)_0 \dot{\gamma} \exp(c_3 \dot{\gamma}^2 / RT)] \quad (3)$$

따라서 total shear stress는 다음과 같다.

$$f = (X_2 / \alpha_2) \sinh^{-1} [(\beta_2)_0 \dot{\gamma} \exp(c_2 \dot{\gamma}^2 / RT)] + (X_3 / \alpha_3) \sinh^{-1} [(\beta_3)_0 \dot{\gamma} \exp(-c_3 \dot{\gamma}^2 / RT)] \quad (4)$$

이때, flow unit 2와 flow unit 3사이의 평형을 고려할 수 있는데 그평형은 shear rate에 의해 flow unit에 축적되어지는 strain energy[16] (c<sub>0</sub>γ<sup>2</sup>) 만큼의 activation energy의 변화를 일으키면서 이동된다(Fig. 1 참조). 그때의 flow unit 2에서 flow unit 3으로의 전환에 관한 net rate는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dX_2}{dt} = X_2 k_f \exp(\mu c_0 \dot{\gamma}^2 / RT) - X_3 k_b \exp[-(1-\mu)c_0 \dot{\gamma}^2 / RT] \quad (5)$$

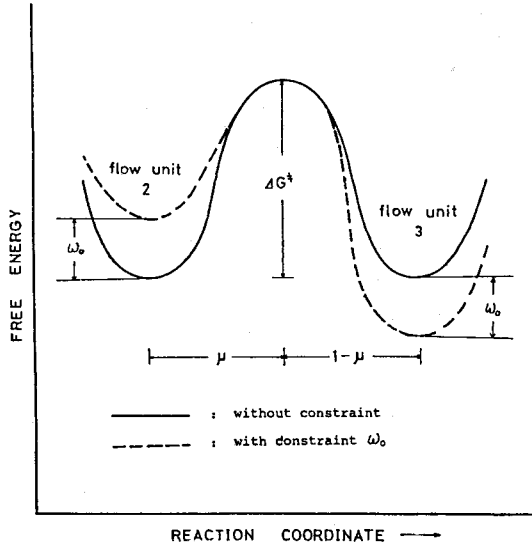


Fig. 1. The activation free energy curves for transition, flow unit 2~flow unit 3.

여기서,  $\mu$ 는 unsymmetrical barrier일 경우에는 1/2 이 아니다. 또한  $k_f$ 와  $k_b$ 는 zero stress에서의 정반응과 역반응의 속도 상수를 의미한다. 간단히 하기 위해 steady state approximation을 도입하고,  $X_2 + X_3 = 1$ 을 적용하면 다음이 얻어진다.

$$X_2 = \frac{1}{1 + K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)} \quad (6)$$

$$X_3 = \frac{K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)}{1 + K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)} \quad (7)$$

여기서  $K$ 는 zero stress일때 평형상수로서 속도 상수와 관계는  $K = k_f / k_b$ 이다. (6)식과 (7)식을 (4)식에 대입하면 shear rate에 따른 flow unit의 전환과 이에 관련된 flow equation[18]이 얻어진다.

$$f = \frac{1}{1 + K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)} (1/\alpha_2) \sinh^{-1}[(\beta_2)_0 \dot{s} \exp(c_2 \dot{s}^2 / RT)] + \frac{K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)}{1 + K \exp(c_0 \dot{s}^2 / RT)} (1/\alpha_3) \sinh^{-1}[(\beta_3)_0 \dot{s} \exp(-c_3 \dot{s}^2 / RT)] \quad (8)$$

여기서  $c_0$ 는 평형과 관련되는 구조인자이다. 이때 우리는 flow unit사이의 전환이 shear rate에 뿐만 아니라 shear rate가 일정하게 유지되는 경우에도 시간에

따라 일어난다고 여겨, (8)식의 flow unit에 대한 fraction인  $X_2$ 와  $X_3$ 에 해당하는 부분에  $\dot{s} = \rho(t_0 + t)$ 라는 실험적인 조건을 도입하면 다음과 같은 시간에 따른 stress의 변화식을 얻을수 있다.

$$f = \frac{1}{1 + K \exp\{c_0 \rho^2(t_0 + t)^2 / RT\}} (1/\alpha_2) \sinh^{-1} [(\beta_2)_0 \dot{s} \exp(c_2 \dot{s}^2 / RT)] + \frac{K \exp\{c_0 \rho^2(t_0 + t)^2 / RT\}}{1 + K \exp\{c_0 \rho^2(t_0 + t)^2 / RT\}} (1/\alpha_3) \sinh^{-1} [(\beta_3)_0 \dot{s} \exp(-c_3 \dot{s}^2 / RT)] \quad (9)$$

(9)식이 stress relaxation equation이다. 여기서  $t_0$ 는 stress relaxation을 시작할때 까지의 걸린시간을 나타내고  $t$ 는 stress relaxation의 working time이며, 이때의  $\dot{s}$ 는 (8)식에서와는 달리 stress relaxation 실험시의 일정한 shear rate이다. 또한 실험조건으로부터 도입되는  $\rho$ 는 단위 시간 당 shear rate의 증가를 나타내는 비례상수이다.

### 3. 실험

#### 3.1 시료

시료로는 상품화 되어 있는 mayonnaise(Knorr Korea, Ltd., Korea)를 사용하여 20°C, 25°C, 30°C, 34°C, 40°C 온도에서 실험하였다. mayonnaise는 계란 노른자가 emulsifying agent(유화제)로 작용함으로써 물과 식물성 기름이 잘 혼합되어 있는 즉, 물속에 기름이 잘 분산되어 안정한 emulsion을 이루고 있는 물질이다[21]. 이와 같은 mayonnaise는 0°C 이하에서는 계가 불안정해져 물과 기름의 분리가 일어날수 있기 때문에 약 10°C 정도에서 보관하였다가 실험에 사용하였다. 실험은 우선, shear rate에 따른 shear stress를 나타내는 flow curve를 각 온도에 대하여 얻은 다음 일정한 shear rate에서 시간에 따른 shear stress의 변화 곡선들을 얻었다.

Flow curve를 검정하기 위하여 전형적인 Newtonian fluid인 glycerin(G.R., Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다. 이때 표준용액으로 사용된 75.50 wt.% glycerin 수용액의 점도는 25°C에서 28.55 centi poise이었다.

#### 3.2 장치

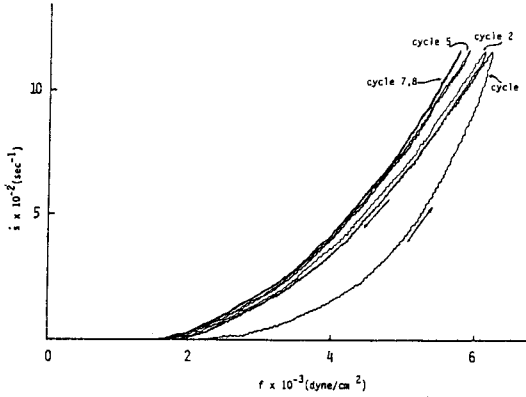


Fig. 2. Typical flow curves of mayonnaise at 30°C.

실험장치로는 Couette type rotational viscometer [22]를 사용하였는데 이 장치의 cup과 bob의 반경비 (=r<sub>b</sub>/r<sub>c</sub>)는 0.9543이며, shear stress는 model UT-200GR(Shinkok, Japan)에서 측정되어 model PM 8143 X-Y recoder(Philips, Japan)에 기록된다. 이 장치의 shear rate는 다음식으로 나타난다.

$$\dot{\gamma} = \frac{4\pi n}{60\{1-(r_b/r_c)^2\}} \quad (10)$$

여기서 n은 rpm인데 이것은 model HT-441, digital tachometer (ONOSOKKI, Japan)를 이용하여 측정하였다.

## 4. 결 과

### 4.1. 실험결과

Fig. 2는 mayonnaise의 전형적인 유동 곡선으로서 이것은 up-curve(↑ 방향)와 down-curve(↓ 방향)가 일치하지 않는 hysteresis가 나타나는 전형적인 thixotropy현상을 보이고 있다. 이때 시간 간격없이 계속해서 flow curve얻기 위해 cycle을 반복하면 점도와 hysteresis loop의 크기가 감소하며 cycle 7,8회 이상에서는 더 이상의 점도 변화도 없고 up-curve와 down-curve가 일치하여 hysteresis loop도 사라짐을 볼 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 cycle반복에 따른 점도의 감소가 시간에 따른 flow unit transition에 기인한 것이라 가정하여 1회 cycle에서 얻어진 up-curve에 대해 shear rate에 따른 flow unit transition을

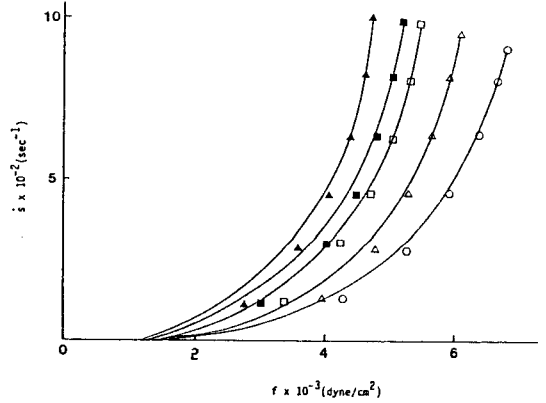


Fig. 3. Flow curves of mayonnaise at 20°C(○), 25°C(△), 30°C(□), 34°C(■), and 40°C(▲) (— : theory, ○ △ □ ■ ▲ : experiment)

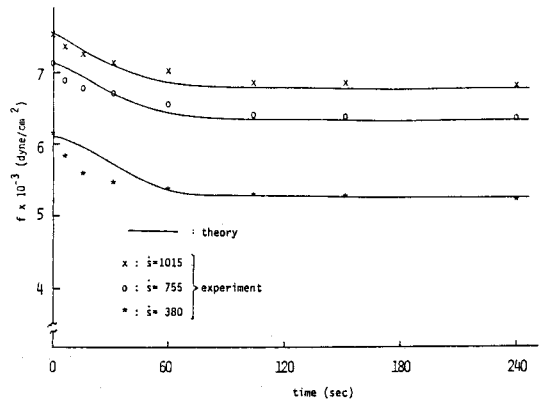


Fig. 4. Stress relaxation curves of mayonnaise at 20°C (ρ=61.77).

설명하는 일반적인 유동방정식을 적용하고 거기서 얻어진 flow parameter를 앞에서 유도한 stress relaxation equation에 대입함으로써 이론치를 구하였다.

Fig. 3은 여러 온도에서 얻은 flow curve이다. 여기서 실선은 일반적인 유동 방정식인 (8)식으로 부터 구한 이론치고 문자 표시는 실험치를 나타낸다. 이 곡선들을 살펴 보면 온도가 증가함에 따라 점도가 점차 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 4에서 8가지는 앞에서의 각 온도에서 구한 stress relaxation curve이다. 여기서 실선은 이론에서 유도한 stress relaxation equation인 (9)식으로 부터 얻은 이론치고, o, x, \* 표시는 실험치를 나타낸 것이다.

### 4.2. 결과의 분석

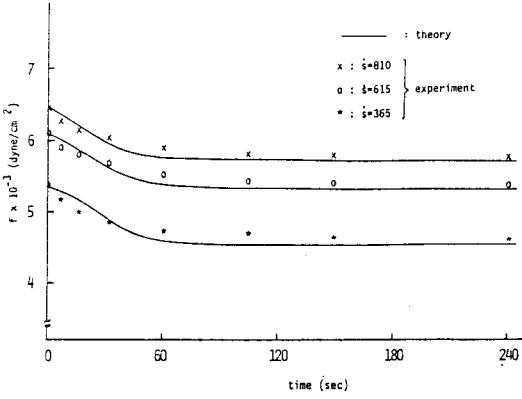


Fig. 5. Stress relaxation curves of mayonnaise at 25°C ( $\rho=61.77$ ).

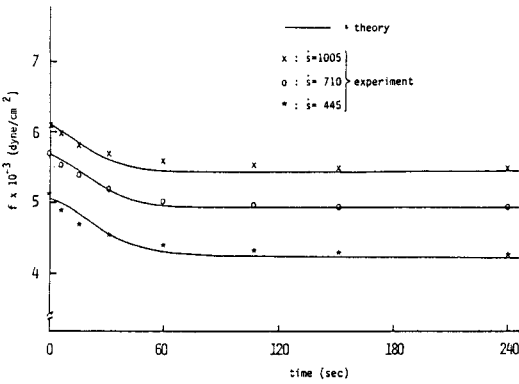


Fig. 6. Stress relaxation curves of mayonnaise at 30°C ( $\rho=61.77$ ).

(2)식과 (3)식에서 fraction인  $X_2, X_3$ 를 제외하고, 그 두식에  $\text{Sinh}^{-1} X \approx \ln 2X$  ( $X \gg 1$  인 경우)의 근사식을 도입하면 아래와 같은 식이 얻어진다.

$$f \approx (1/\alpha_2) \ln[2(\beta_2)_0 \dot{s} \exp(c_2 \dot{s}^2/RT)] \\ = (1/\alpha_2) [\ln 2(\beta_2)_0 + \ln \dot{s} + c_2 \dot{s}^2/RT] \quad (11)$$

$$f \approx (1/\alpha_3) \ln[2(\beta_3)_0 \dot{s} \exp(-c_3 \dot{s}^2/RT)] \\ = (1/\alpha_3) [\ln 2(\beta_3)_0 + \ln \dot{s} - c_3 \dot{s}^2/RT] \quad (12)$$

위의 두 식을 실험치에 각각 적용하여 flow unit에 관한  $1/\alpha_2, (\beta_2)_0, c_2$ 와 flow unit 3에 관한  $1/\alpha_3, (\beta_3)_0, c_3$ 를 구하였다. 그 다음  $c_0$ 와  $K$ 는 적절한 두 shear rate에 대해서 실험에서의 stress값과 이미 결정된 flow parameter를 이용하여 얻은 이론치를 비교함으로써 구하였다. 그 결과들은 Table 1에 정리하였다. 이들 flow parameter를 (8)식에 대입하여 Fig. 3의 이론적인

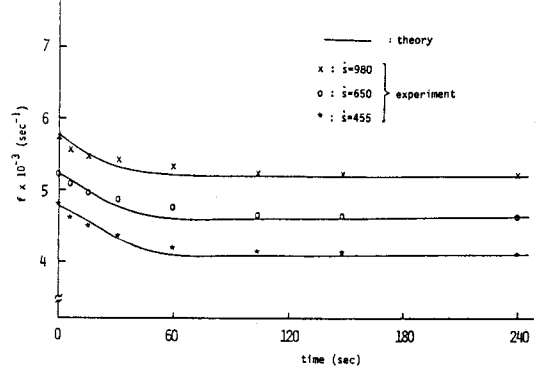


Fig. 7. Stress relaxation curves of mayonnaise at 34°C ( $\rho=61.77$ ).

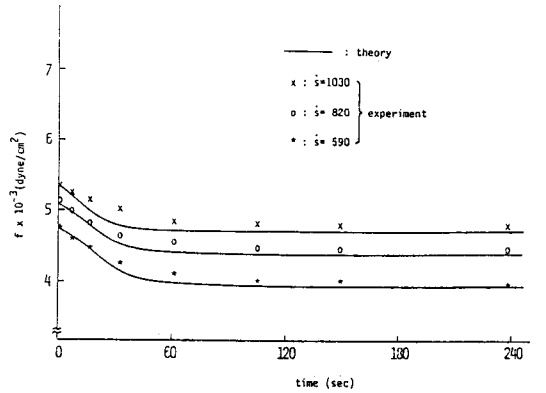


Fig. 8. Stress relaxation curves of mayonnaise at 40°C

유동 곡선들이 얻어졌으며 다시 시간의 조건과 함께 (9)식에 대입함으로써 Fig. 4에서 8가지의 이론적인 stress relaxation curve가 얻어졌다. Fig. 3에서 이론치와 실험치가 잘 일치함을 볼수 있고, Fig. 4에서 8까지 보면 초기 시간에서는 약간의 deviation이 있지만 대체로 실험치와 일치하는 경향을 나타낸다.

### 5. 고찰

Van't Hoff식을 이용하면 flow unit transition에 관련된 thermodynamic parameter를 구할 수 있다. 즉, 앞에서 구한 평형상수,  $K$ 에  $\ln$ 을 취한 값을  $1/T$ 에 대하여 plot 하여 그 기울기, 즉  $-\Delta H^\circ/R$ 로부터 enthalpy change  $\Delta H^\circ$ 를 구할 수 있고, free energy change와 entropy change는 다음과 같은 관계식을 이용하여 계산할 수 있다.

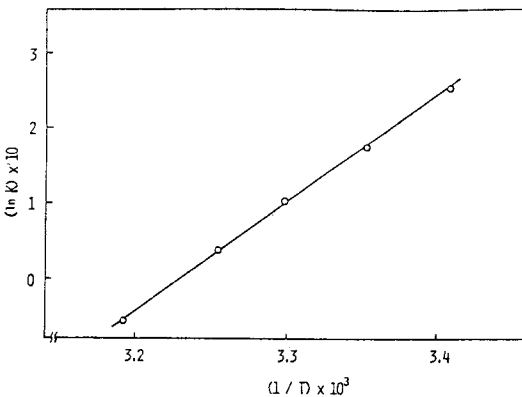
**Table 1.** The values of the flow parameters for mayonnaise

Parameters	Temperatures°C				
	20	25	30	34	40
$1/\alpha_2 \times 10^{-3}$	1.625	1.509	1.444	1.353	1.305
$1/\alpha_3 \times 10^{-3}$	1.545	1.451	1.439	1.432	1.335
$(\beta_2)_0 \times 10^2$	10.64	8.905	6.956	6.334	5.921
$(\beta_3)_0 \times 10^2$	4.189	3.222	2.217	1.931	1.672
$c_2 \times 10^5$	2.412	1.745	.9375	.7071	.4127
$c_3 \times 10^5$	4.115	3.448	2.606	1.031	.7870
K	1.291	1.192	1.109	1.038	.9460
$c_0 \times 10^5$	9.755	12.95	15.25	18.31	22.75

$1/\alpha_2$  and  $1/\alpha_3$ : dyne · cm<sup>-2</sup>,  $(\beta_2)_0$  and  $(\beta_3)_0$ : sec, and  $c_0$ ,  $c_2$  and  $c_3$ : cal · sec<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>.

**Table 2.** Thermodynamic parameters involved in flow units transition for the mayonnaise system.

Temperatures(°C)	Thermodynamic parameters		
	$\Delta H^\circ$ kcal/mol	$\Delta G^\circ$ cal/mol	$\Delta S^\circ$ (cal/mol · K)
20	-2.831	-148.8	-9.150
25	-2.831	-104.8	-9.144
30	-2.831	-62.32	-9.133
34	-2.831	-22.76	-9.143
40	-2.831	34.54	-9.151



**Fig. 9.** In K vs. 1/T for the mayonnaise system.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{13}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \tag{14}$$

Fig. 9는 Van't Hoff식의 plot이다. 이러한 방법으로 구한 thermodynamic parameter는 Table 2에 정리하여 실었다. 이들 값을 살펴보면, 우선  $\Delta H^\circ$ 가 음의 값을 갖는 것으로 보아 flow unit 2에서 flow unit 3로의 전환은 온도가 낮아질수록 유리해지는 발열반응으로 진행되며 그 크기가 약 3 kcal/mol의 값을 갖는 것은 수소 결합에 기인한다고 생각된다. 또한 entropy change  $\Delta S^\circ$ 는 약 -9 eu 정도로 거의 일정하다.

$\Delta G^\circ$ 는 34°C 이하에서는 음의 값이고, 40°C에서는 양의 값이다. 이때 계산해 본 결과  $\Delta G^\circ = 0$ 인 온도는 36.5°C이었다. 따라서 이 온도 이하에서는 flow unit transition이 자발적으로 진행되고, 그 온도 이상에서는 비자발적으로 진행한다고 생각할 수 있다.

## 기 호

- $\dot{\gamma}$  : shear rate
- $\beta_2, \beta_3$  : relaxation times of flow unit 2 and unit 3
- $1/\alpha$  : shear modulus
- $C_2, C_3$  : structure factors of flow unit 2 and unit 3
- $k_f, k_b$  : rate constants of forward and backward
- K : equilibrium constant of zero stress
- $C_0$  : structure factor of equilibrium state
- $\rho$  : experimental constant

## 참고문헌

1. M.C. Chen, T. Ree and H. Eyring, *Text. Res. J.*, **22**, 416 (1952).
2. A.S. Krausz and H. Eyring, "Deformation Kinetics". John Wiley & Sons, N.Y., 1975, pp. 226-273.
3. A.V. Tobolsky and R.D. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **13**, 3 (1945).
4. G. Halsey, H.J. White and H. Eyring, *Text. Res. J.*, **15**, 295 (1945).
5. H. Eyring, M.G. Alder, S.A. Alder, S.A. Rossmasser and C.J. Christensen, *Text. Res. J.*, **22**, 223 (1952).
6. K.W. Chase and Goldsmith, *Exp. Mech.*, **14**, 10 (1974).
7. M.H. Sadd and D.M. Morris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 421 (1976).
8. S.J. Hahn, T. Ree and H. Eyring, *NLGI Spokesman(J. Natl. Lubricating Grease Inst.)*, **21**, 12 (1957).
9. H.A. Mercer and H.D. Weymann, *Trans. Soc.*

- Rheol.*, **1**, 199 (1974).
10. J. Mewis and R. de Bleyser, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 360 (1974).
  11. J. Mewis, A.J.B. Spall and J. Helsen, *Nature*, **253**, 618 (1975).
  12. G.B. Thurston, *Biorheology*, **16**, 149 (1979).
  13. R. Lapasin, A. Papo and S. Rajgelj, *Rheol. Acta*, **22**, 410 (1983).
  14. D.W. Sohn, E.R. Kim, S.J. Hahn and T. Ree, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**, 257 (1986).
  15. W. vom Berg, "Rheology(Proc. VIIIth International Congress on Rheology, Naples, 1980)", Vol. 3 (edited by G. Marrucci and L. Nicolais), Plenum Press, N.Y., 1980, pp. 665-670.
  16. S.J. Hahn, T. Ree and H. Eyring, (a) *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 856 (1959), (b) *NLGI Spokesman(J. Natl. Lubricating Grease Inst.)*, **23**, 129 (1959).
  17. R.N. Weltman, *J. Appl. Phys.*, **14**, 343 (1943).
  18. J.H. Bang, Ph. D. Thesis, Hanyang University, 1988.
  19. T. Ree and H. Eyring, *J. Appl. Phys.*, **26**, 793 (1955).
  20. J.H. Bang, E.R. Kim, S.J. Hahn and T. Ree, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 212 (1983).
  21. 문수재, 손경희, "식품학 및 조리원리", 수학사, 1986, p.227.
  22. H. Utsugi, K. Kim, T. Ree and H. Eyring, *NLGI Spokesman (J. Natl. Lubricating Grease Inst.)*, **25**, 125 (1961).