

비이온성 혼합계면활성제를 이용한 O/W 유화액의 제조 : CCD-RSM을 이용한 최적화

이승범 · 리광중 · 줘청량 · 흥인권[†]

단국대학교 화학공학과
(2019년 7월 30일 접수, 2019년 8월 19일 심사, 2019년 9월 2일 채택)

Emulsification of O/W Emulsion Using Non-ionic Mixed Surfactant: Optimization Using CCD-RSM

Seung Bum Lee, Guangzong Li, Chengliang Zuo, and In Kwon Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea
(Received July 30, 2019; Revised August 19, 2019; Accepted September 2, 2019)

초 록

본 연구에서는 palm oil과 서로 다른 HLB (hydrophile-lipophilie balance) value를 갖는 Tween-Span계 비이온성 계면활성제를 혼합하여 O/W (oil in water) 유화액을 제조하고, 유화액의 유화안정성을 향상시키기 위한 최적 유화조건을 결정하였다. 이를 위해 CCD-RSM (central composite design model-response surface methodology)을 이용하여 각 계량인자의 주효과 및 교호효과를 해석하였으며, 두 가지 반응치를 동시에 만족하는 최적조건을 결정하였다. CCD-RSM의 계량인자로는 유화시간, 유화속도, HLB value, 계면활성제의 첨가량 등을 설정하고, 반응치로는 O/W 유화액의 점도와 평균액적크기를 설정하였다. CCD-RSM 최적화 분석결과 반응치인 O/W 유화액이 점도와 평균액적크기의 목표치를 동시에 부합하는 최적조건은 유화시간(12.7 min), 유화속도(5,551 rpm), HLB value (8.0), 계면활성제의 첨가량(5.7 wt.%)으로 산출되었으며, 이 조건에서의 CCD-RSM 예측결과는 점도(1,551 cP)와 평균액적크기(432 nm)이었다. 이 조건의 실제 실험 결과 오차율은 2.5% 이하로 나타나 O/W 유화액 제조과정에 CCD-RSM 최적화 분석을 적용할 경우 비교적 높은 유의수준의 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract

A mixing ratio of the oil in water (O/W) emulsion of palm oil and the non-ionic surfactant (Tween-Span type) possessing different hydrophile-lipophilie balance (HLB) values was evaluated in this work. An optimum condition was determined through analysis of main and interaction effects of each quantitative factor using central composite design model-response surface methodology (CCD-RSM). Quantitative factors used by CCD-RSM were an emulsification time, emulsification speed, HLB value and amount of surfactant. On the other hand, the reaction parameters were the viscosity and mean droplet size of O/W emulsion. Optimized conditions obtained from CCD-RSM were the emulsification time of 12.7 min, emulsification speed of 5,551 rpm, HLB value of 8.0 and amount of surfactant of 5.7 wt.%. Ideal experimental results under the optimized experimental condition were the viscosity of 1,551 cP and mean droplet size of 432 nm which satisfy the targeted values. The average error value from our actual experiment for verifying the conclusions was below to 2.5%. Therefore, a high favorable level could be obtained when the CCD-RSM was applied to the optimized palm oil to water emulsification.

Keywords: Optimization, CCD-RSM, O/W emulsion, Non-ionic mixed surfactant

1. 서 론

O/W 유화액(oil in water emulsion)은 연속한 수상에 액적이 분산된

유상으로 구성되며, 열역학적으로 불안정한 비평형계이므로 이를 안정화하기 위해서는 양친매성을 가진 계면활성제의 사용이 필수적이다[1]. 계면활성제(surfactant)는 tail 부분에 친수성을 가지는 사슬 모양의 alkyl기와 head 부분에 친수성을 가지는 carboxyl기로 구성되어 있어 서로 섞이지 않는 두 상인 수상과 유상의 계면장력을 약화시켜 안정적으로 두 상이 균일하게 분산되도록 한다. 따라서 오일/물 계면에서 응집되어 계면장력을 감소시키고 유화액 형성에 필요한 자유에너지를 감소시킬 수 있다[2,3]. 또한 계면활성제 분자의 친수기가 친

[†] Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3544 e-mail: khong@dankook.ac.kr

유기보다 크고 강하면 친수성 계면활성제이며, O/W 유화액을 형성하기 쉽다. 비이온성 계면활성제의 hydrophile-lipophilie balance value (HLB value)가 일반적으로 유화능력의 차이를 나타내기 위해 사용될 수 있으며, HLB value가 클수록 친수성 효과가 커진다. HLB value는 친수성과 친유성의 균형을 나타내는 지표로 화학자 Griffin에 의해 처음 설명되었으며, 20에 가까울수록 친수성이 큰 계면활성제로 분류하고 0에 가까울수록 친유성이 강한 계면활성제이다[4-7]. 안정한 유화액을 제조하기 위해서는 시스템에 가장 적합한 계면활성제의 선택이 필수적이다. 이를 위해 각각의 계면활성제의 HLB value를 이용하여 혼합계면활성제를 형성하여 사용하고 있으며, 복잡한 유화액 시스템의 요구를 충족시키고 유화효과를 크게 향상시킬 수 있다[8,9]. 유상성분의 required HLB value와 혼합계면활성제의 HLB value는 질량분율을 고려하여 계산되며 계산식은 아래와 같다.

$$HLB = \sum HLB_i \times x_i \quad (1)$$

따라서 본 연구에서는 palm oil과 서로 다른 HLB value를 갖는 Tween-Span계 비이온성 계면활성제를 혼합하여 사용하여 O/W 유화액을 제조하고, 유화액의 유화안정성을 향상시키기 위한 최적 유화조건을 최적화하였다. 이를 위해 반응표면분석법(response surface methodology, RSM) 중 중심합성설계모델(central composite design model, CCD)을 도입하여 유화과정에 적용가능성을 평가하였다. 반응표면분석법은 실험목적의 달성에 직결된 품질 특성을 나타내는 반응치(response)와 반응치에 영향을 주리라 기대되는 독립변수인 계량인자(quantitative factor), 주어진 결과 값과 인자변화의 관계를 설명하는 수학적 관계인 모델, 그리고 계량인자가 반응치에 미치는 영향을 나타낸 주효과도(main effect) 및 계량인자가 두 개 이상일 때 인자수준의 조합에서 일어나는 효과를 나타낸 교호효과도(interaction effect) 등을 이용하여 최적화 과정을 수행한다. 본 연구에서 사용된 CCD-RSM의 계량인자로는 유화시간, 유화속도, HLB value, 계면활성제의 첨가량 등을 설정하였고, 제조된 O/W 유화액의 안정성을 평가하기 위해 O/W 유화액의 점도와 평균액적크기(mean droplet size, MDS)를 반응치로 설정하여 O/W 유화액의 물리화학적 안정성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. O/W 유화액의 제조

본 연구에서 O/W 유화액을 제조하기 위해 사용된 수상은 초순수(Vivagenen EXL-III)이고, 유상으로는 천연 기름인 palm oil을 사용하였다. Palm oil은 palmitic acid, stearic acid, linoleic acid 등을 포함하고 있어 피부보습 효과가 뛰어나지만 아니라 피부를 깨끗하게 유지하는 효과도 가지고 있다. 또한 계면활성제로는 비이온성 Tween-Span계 혼합계면활성제를 사용하였다. Tween계 계면활성제는 polyoxyethylene sorbitan monolaurate와 일부의 Polyoxyethylene double sorbitan monolaurate의 혼합물이며, 일반적으로 sodium lauryl sulfate 또는 Span계 계면활성제와 혼합하여 사용된다. 이중 Span계 계면활성제는 sorbitan fatty acid ester로 일반적으로 흰색 또는 약간 황색을 띠며, 왁스, 플레이크, 분말형태 등으로 존재한다. 뜨거운 물에 용해되며 강한 유화, 분산, 유회 작용 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 palm oil의 유화과정 최적화를 위해 화장품 제조 시 가장 일반적으로 사용되고 있는 비이온성 혼합계면활성제로 Tween-60 (polyoxyethylene sorbitan monostearate, HLB value = 14.9)과 Span-60 (sorbitan monostearate,

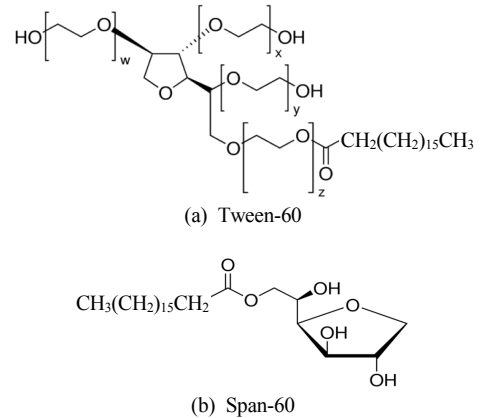


Figure 1. Chemical structure of Tween-60 and Span-60 in this study.

HLB value = 4.0)을 혼합하여 사용하였다. 실험에 사용된 Tween-60과 Span-60의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.

O/W 유화액의 제조를 위해 유화액의 총 질량을 200.0 g로 고정된 후 유상과 수상의 비율 2 : 8로 설정하였다. 수상 성분과 유상 성분 및 계면활성제를 각 조건별 질량비에 맞춰 계량한 후 water bath에서 75 °C로 예열 용해하였다. CCD-RSM을 이용한 최적화과정을 위해 기초실험 변수범위는 유화시간(5~20 min), 유화속도(4,000~7,000 rpm), HLB value (6.0~12.0), 계면활성제의 첨가량(4.0~7.0 wt.%)이다. 수상성분을 베이스로 유상성분을 일정한 시간동안 주입하며 high-speed emulsifier (Homomixer Mark II, T.K. Primix)를 이용하여 유화과정을 수행하였으며, 제조 후 25 °C의 incubator에 7 days 간 보관하였다.

2.2. O/W 유화액의 안정성 평가

O/W 유화액의 안정성 평가를 위해 제조된 유화액을 25 °C의 온도에서 보관한 후 7 days 간 유화액의 점도, 평균액적크기, 액적크기분포 등을 측정하였다. 유화액의 점도는 Brookfield 점도계(DV-II+ Pro, Brookfield Co.)를 이용하여 측정하였으며, 평균액적크기와 액적크기분포는 상온(24 ± 3 °C)에서 Zeta Sizer (Zen 3600, Malvern)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 반응표면분석법의 적용 및 최적화

본 연구에서는 RSM을 사용한 최적화 조건을 얻기 위해 Minitab 프로그램(Minitab Inc., USA)을 사용하였으며 실험설계, 수학적 모델링, 최적화 등을 수행하였다[10,11]. CCD-RSM CCD-RSM (central composite design model-response surface methodology)은 4개의 독립변수와 31번의 실험과정으로 구성된다. 4개의 독립변수는 유화시간(x_1), 유화속도(x_2), HLB value(x_3), 계면활성제의 첨가량(x_4)이고, 반응치로는 제조된 O/W 유화액의 점도(Y_1)와 평균액적크기(Y_2)를 설정하였다. 이들의 관계를 식 (2)와 같이 2차 회귀방정식으로 나타낼 수 있다.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^4 (a_i x_i) + \sum_{i=1}^4 (a_{ii} x_i^2) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 (a_{ij} x_i x_j) + \epsilon \quad (2)$$

여기서 a_0 는 상수이고 a_i , a_{ii} , a_{ij} 는 각각 1차, 2차 상호작용에 따른 계수이다. x_i 와 x_j 는 독립변수인 유화시간, 유화속도, HLB value, 계면활성제의 첨가량이고, 반응치인 Y_1 , Y_2 를 각각 만족하는 최적조건과 4가지의 반응치를 동시에 만족하는 최적조건을 도출하였다.

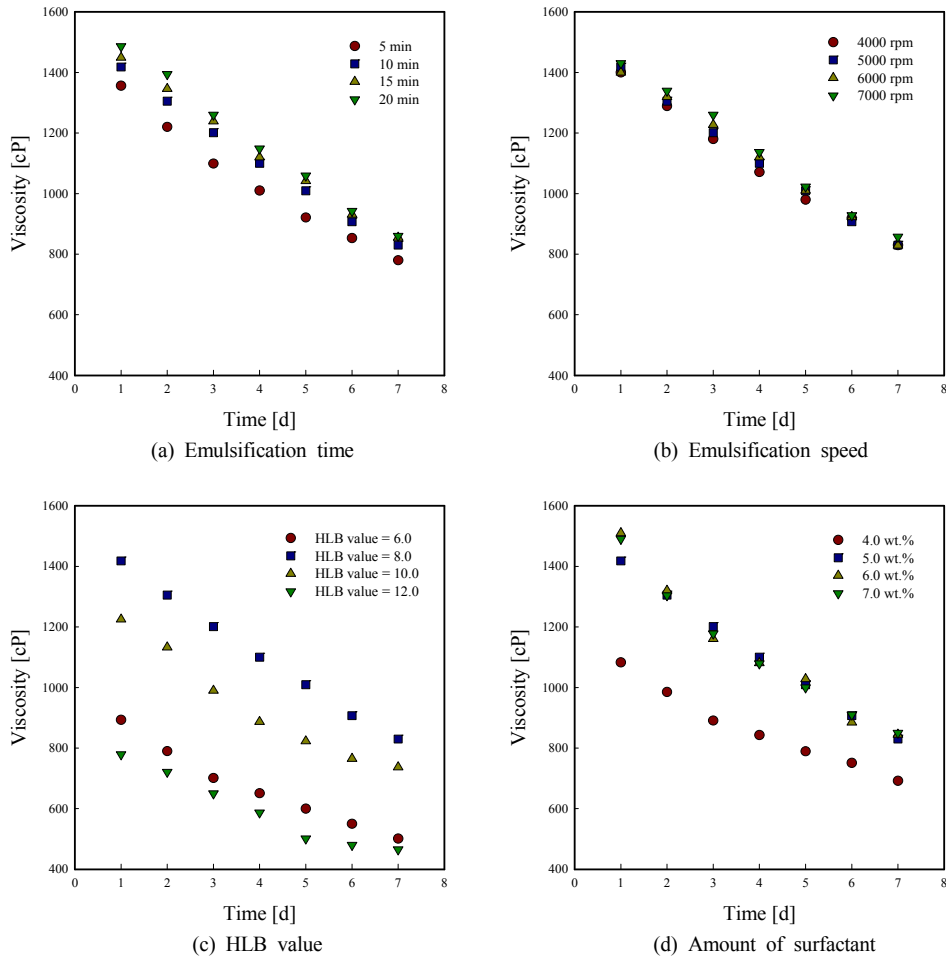


Figure 2. Variation of viscosity as a function of emulsification time, emulsification speed, HLB value and surfactant amount.

3. 결과 및 고찰

3.1. CCD-RSM의 독립변수 설정

본 연구에서는 CCD-RSM을 이용하여 최적화 과정을 설계하기 위해 독립변수에 따른 기초실험을 진행하였다. 기초실험에 설정된 각 변수의 범위는 유화시간(5~20 min), 유화속도(4,000~7,000 rpm), HLB value (6.0~12.0), 계면활성제의 첨가량(4.0~7.0 wt.%) 등을 설정하였으며, 유화안정성을 평가하기 위해 점도와 평균액적크기 등을 측정하여 CCD-RSM를 이용한 최적화 과정의 변수범위를 설정하였다.

Figure 2는 기초실험 결과로 4가지 독립변수인 유화시간, 유화속도, HLB value, 계면활성제의 첨가량에 따른 O/W 유화액의 제조한 후 7 days까지의 점도변화를 나타낸 그림이다. 제조된 O/W 유화액의 점도는 경과시간 7 days까지 감소하였다. 유화액의 점도가 크면 유화 액적간 Brown 운동에 대한 큰 저항을 가지기 때문에 액적 간 충돌을 피하는 능력으로 인하여 좋은 안정성을 유지할 수 있다. 또한 유화액의 점도에 미치는 각 독립변수의 영향은 HLB value > 계면활성제의 첨가량 > 유화시간의 순으로 크게 나타났으며, 유화속도에는 큰 영향이 없는 것을 알 수 있었다. 이는 비이온성 혼합계면활성제를 이용한 유화 과정에서는 사용된 유상과 유사한 HLB value를 갖는 계면활성제의 선택이 가장 중요하므로 palm oil의 required-HLB value와 유사한 범위에서 점도가 크게 나타난 것으로 사료된다. 또한 계면활성제의 첨

가량의 경우 5.0 wt.%까지는 점도가 크게 증가하였으나 5.0 wt.% 이상에서는 유화액의 점도 변화가 작았다. 이는 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 유화액 단위 부피당 액적의 수가 증가하고 평균액적직경은 감소한다. 일반적으로 평균액적크기가 작고 조밀도가 높을수록 높은 점도를 갖고, 크기가 크고 조밀도가 낮을수록 낮은 점도를 갖는다. 이는 평균액적크기가 증가함에 따라 합일 또는 액적이 깨지는 현상이 발생하여 점도가 점차 감소하기 때문이다[2].

Figure 3은 4가지 독립변수인 유화시간, 유화속도, HLB value, 계면활성제의 첨가량에 따른 O/W 유화액의 제조한 후 7 days까지의 평균입자크기 변화를 나타낸 그림이다. 제조된 O/W 유화액의 평균입자크기는 경과시간 7 days까지 증가하였다. 유화액의 액적크기가 작을수록 유화액의 동적안정성이 증가함에 따라 유화액적들 간의 합일, 응집에 의한 상분리가 더디게 나타나는 것으로 알려져 있다[12]. 유화액의 평균입자크기에 미치는 각 독립변수의 영향은 HLB value와 계면활성제의 첨가량에 크게 나타났고, 유화시간과 유화속도에는 큰 영향이 없었다. 따라서 본 연구에서는 제조된 O/W 유화액의 점도와 평균입자크기 결과로부터 RSM 최적화 분석의 독립변수 범위를 유화시간(10~15 min), 유화속도(5,000~6,000 rpm), HLB value (7~9), 계면활성제의 첨가량(5.0~6.0 wt.%)으로 설정하였다.

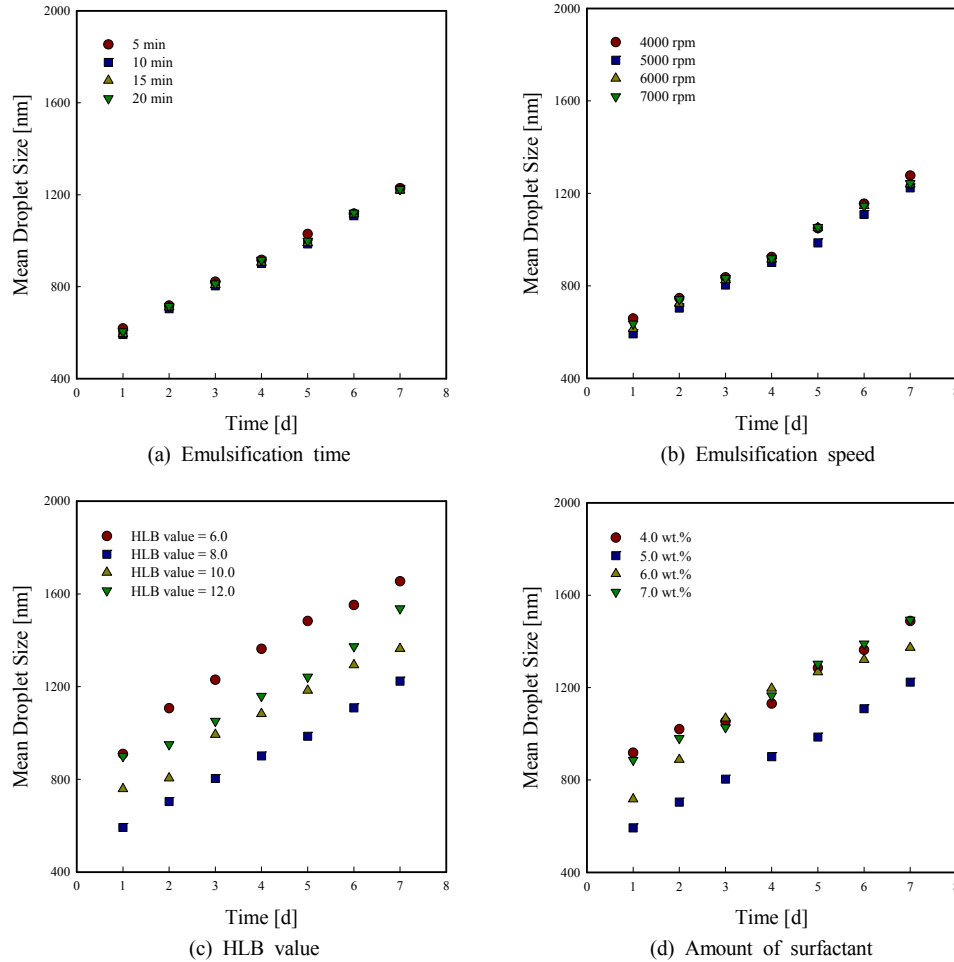


Figure 3. Variation of the mean droplet size as a function of emulsification time, emulsification speed, HLB value and surfactant amount.

3.2. CCD-RSM을 이용한 최적화 과정

본 연구에서는 palm oil과 비이온성 혼합계면활성제인 Tween-60 / Span-60을 이용하여 O/W 유화액을 제조하기 위한 공정조건 최적화를 위해 통계학적분석방법인 CCD-RSM을 적용하였다. CCD-RSM을 통해 4개의 연속 요인 수를 설정한 후 반응표면설계를 생성하였다. 독립변수로 유화시간(x_1), 유화속도(x_2), HLB value(x_3), 계면활성제의 첨가량(x_4)을 설정하여 31번의 표면설계를 생성하였고, 그에 따른 반응치인 O/W 유화액의 점도(V)와 평균액적크기(S)를 Table 1과 같이 입력한 후 설계분석을 진행하였다. O/W 유화액의 점도와 평균액적크기는 제조 후 경과시간 7 days차에 측정하였다. Table 1의 실험결과를 바탕으로 분석을 진행한 결과 독립변수에 따른 각 반응치를 2차 회귀방정식으로 표현할 수 있다.

CCD-RSM을 이용하여 반응치인 O/W 유화액의 점도(V)를 독립변수인 유화시간(x_1), 유화속도(x_2), HLB value(x_3), 계면활성제의 첨가량(x_4)로 2차 회귀방정식을 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 V = & -31111 + 174x_1 + 2.01x_2 + 2039x_3 + 6102x_4 - 6.12x_1^2 \\
 & - 0.000188x_2^2 - 123.5x_3^2 - 468x_4^2 + 0.0020x_1x_2 + 3.1x_1x_3 \\
 & - 8.4x_1x_4 + 0.0474x_2x_3 - 0.040x_2x_4 - 56.6x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

반응치인 O/W 유화액의 점도를 최적화하기 위해 CCD-RSM을 이용한 반응표면분석 결과를 Table 2에 나타내었으며, 결정계수(R^2)는 0.6303이었다. 여기서 결정계수란 예측 값과 실제 값 사이의 관계를 나타내는 지표로써 0부터 1로 표현하며, 그 값이 클수록 실험값과 예측값의 상호관계가 높은 것으로 해석된다. 또한 O/W 유화액의 점도에 대한 각 독립변수의 P-value는 $x_1 = 0.373$, $x_2 = 0.036$, $x_3 = 0.087$, $x_4 = 0.005$ 이었다. P-value (유의확률 값)란 실험값의 검정 통계량이 귀무가설을 지지하는 정도를 확률로 표현한 것이다. 따라서 P-value가 작을수록 귀무가설을 지지하는 정도가 약하므로 귀무가설을 기각하게 된다. P-value가 유의수준보다 작으면 귀무가설 하에 일반적인 형상이 아니므로 귀무가설을 기각하고 대립가설을 채택하게 되며 일반적인 유의수준으로는 5%를 설정한다[13,14]. 또한 F-value란 분산 분석의 모형에 대한 적합성을 나타내며 값이 클수록 적합하다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 O/W 유화액의 점도에 대한 계면활성제의 첨가량의 P-value가 가장 작게 나타났으며, O/W 유화액의 점도에 가장 큰 영향을 미치는 변수라고 해석할 수 있다. 또한 교호효과도는 계량인자인 독립변수가 2개 이상일 경우 인자수준의 조합에서 일어나는 효과를 나타낸다. (유화시간 × 유화속도), (유화시간 × HLB value), (유화시간 × 계면활성제의 첨가량), (유화속도 × HLB value), (유화속도 × 계면활성제의 첨가량), (HLB value × 계면활성제의 첨가량)은 각각 x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_3 , x_2x_4 , x_3x_4 로 표현되며 그에 따른 교호효과

Table 1. Central Composite Design (CCD-RSM) for Viscosity and Mean Droplet Size (MDS) of Emulsions after 7 days

	Experimental factors levels				Response values	
	Time [min]	Speed [rpm]	HLB [-]	Surfactant [wt.%]	Viscosity [cP]	MDS [nm]
1	10.0	5,000	7	5.0	875	952
2	15.0	5,000	7	5.0	955	947
3	10.0	6,000	9	6.0	1,401	713
4	10.0	5,000	7	6.0	1,229	702
5	17.5	5,500	8	5.5	1,560	454
6	15.0	5,000	9	5.0	1,057	906
7	12.5	5,500	8	4.5	1,188	790
8	12.5	6,500	8	5.5	1,544	509
9	10.0	5,000	9	5.0	965	911
10	12.5	4,500	8	5.5	1,497	577
11	10.0	5,000	9	6.0	1,176	731
12	15.0	6,000	9	6.0	1,460	707
13	12.5	5,500	8	5.5	1,580	446
14	15.0	6,000	7	6.0	1,377	685
15	15.0	5,000	9	6.0	1,245	725
16	12.5	5,500	6	5.5	1,058	921
17	12.5	5,500	8	5.5	1,580	445
18	10.0	6,000	9	5.0	1,177	884
19	12.5	5,500	8	5.5	1,581	447
20	15.0	6,000	9	5.0	1,321	880
21	15.0	6,000	7	5.0	1,115	915
22	12.5	5,500	8	6.5	1,295	693
23	7.5	5,500	8	5.5	1,552	461
24	12.5	5,500	8	5.5	1,576	448
25	10.0	6,000	7	5.0	1,045	921
26	12.5	5,500	8	5.5	1,578	450
27	12.5	5,500	10	5.5	1,372	751
28	10.0	6,000	7	6.0	1,329	681
29	12.5	5,500	8	5.5	1,578	447
30	15.0	5,000	7	6.0	1,270	675
31	12.5	5,500	8	5.5	1,577	448

는 Table 2의 P-value와 F-value로 해석된다. 6개의 교호효과 중 (HLB value × 계면활성제의 첨가량)인 x_3x_4 의 P-value는 0.424로 가장 작았으며, F-value는 0.67로 가장 크게 나타났다.

CCD-RSM을 이용하여 얻은 2차 회귀방정식을 이용하여 4가지 독립변수 중 2가지 독립변수에 따른 O/W 유화액의 점도와의 관계를 Figure 4에 나타내었다. 그림으로부터 유화액의 점도가 1,500 cP 이상을 나타내는 유화시간의 범위는 약 12 min 이상이었으며, 유화속도는 약 5,300 rpm 이상, HLB value는 7.5 이상, 계면활성제의 첨가량은 약 5.2 wt.% 이상으로 나타났다. 반응치인 O/W 유화액의 점도의 최댓값을 목표로 최적조건을 분석한 결과 유화시간은 13.4 min, 유화속도는 5,874 rpm, HLB value는 8.3, 계면활성제의 첨가량은 5.7 wt.%로 나타났다. 그에 따른 O/W 유화액의 점도는 1,627 cP로 산출되었다.

CCD-RSM을 이용하여 반응치인 O/W 유화액의 평균입자크기(S)를 유화시간(x_1), 유화속도(x_2), HLB value(x_3), 계면활성제의 첨가량(x_4)

등 4가지의 독립변수로 표현하면 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned}
 S = & 30825 - 128x_1 - 2.38x_2 - 2200x_3 - 4969x_4 + 4.79x_1^2 + 0.000205x_2^2 \\
 & + 124.5x_3^2 + 403.6x_4^2 + 0.0016x_1x_2 + 0.3x_1x_3 - 0.7x_1x_4 - 0.0016x_2x_3 \\
 & + 0.017x_2x_4 + 35.9x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

반응치인 O/W 유화액의 평균입자크기를 최적화하기 위해 CCD-RSM을 이용한 반응표면분석 결과를 Table 3에 나타내었으며, 결정계수 (R^2)는 0.6716이었다. 또한 제조된 O/W 유화액의 점도에 대한 각 독립변수의 P-value는 $x_1 = 0.899$, $x_2 = 0.581$, $x_3 = 0.505$, $x_4 = 0.003$ 이었다. 따라서 O/W 유화액의 평균액적크기에 대한 계면활성제의 첨가량의 P-value가 가장 작게 나타났으며, 이는 O/W 유화액의 점도에 가장 큰 영향을 끼치며 주효과도가 높다고 해석할 수 있다. 교호효과도

Table 2. CCD-RSM Variance Analysis of Regression Coefficients of Viscosity

Source	SS	MS	F-value	P-value
Module	1,175,039	83,931	4.4	0.003
X_1	16,043	16,043	0.84	0.373
X_2	99,743	99,743	5.23	0.036
X_3	63,572	63,572	3.33	0.087
X_4	200,057	200,057	10.49	0.005
X_1^2	41,867	41,867	2.2	0.158
X_2^2	63,322	63,322	3.32	0.087
X_3^2	436,289	436,289	22.88	< 0.0001
X_4^2	390,743	390,743	20.49	< 0.0001
X_1X_2	97	97	0.01	0.944
X_1X_3	980	980	0.05	0.824
X_1X_4	1,781	1,781	0.09	0.764
X_2X_3	8,997	8,997	0.47	0.502
X_2X_4	1,572	1,572	0.08	0.778
X_3X_4	12,814	12,814	0.67	0.424
Lack of fit	305,064	30,506	9425.25	< 0.0001
R^2			0.6303	

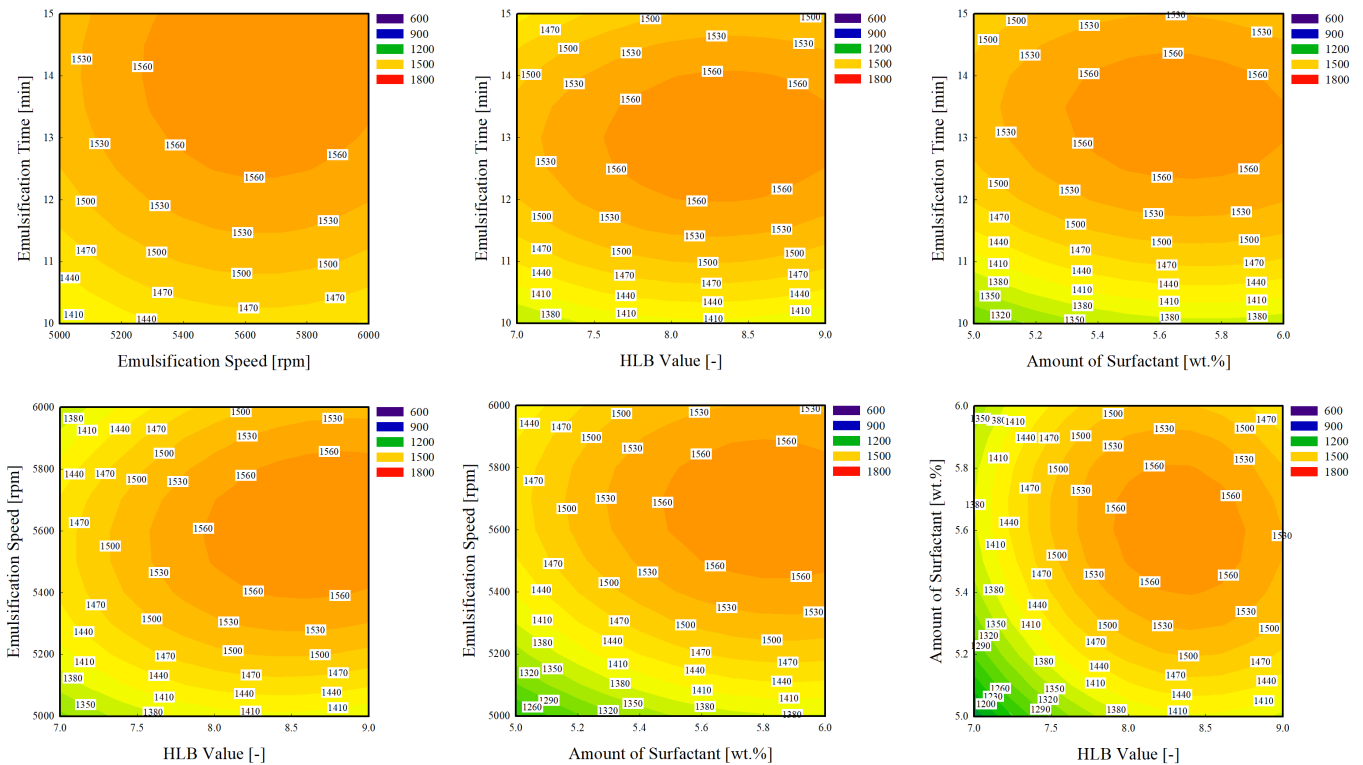


Figure 4. Contour graph of Viscosity according to various variables using CCD-RSM.

인 (유화시간 × 유화속도), (유화시간 × HLB value), (유화시간 × 계면활성제의 첨가량), (유화속도 × HLB value), (유화속도 × 계면활성제의 첨가량), (HLB value × 계면활성제의 첨가량)의 경우 P-value는 x_1x_2 (0.942), x_1x_3 (0.979), x_1x_4 (0.973), x_2x_3 (0.976), x_2x_4 (0.877),

x_3x_4 (0.518)로 6개의 교호효과 중 (HLB value × 계면활성제의 첨가량)의 교호효과가 가장 작은 P-value를 나타내었다.

CCD-RSM을 이용하여 얻은 2차 회귀방정식을 이용하여 4가지 독립변수 중 2가지 독립변수에 따른 O/W 유화액의 평균역적크기와의

Table 3. CCD-RSM Variance Analysis of Regression Coefficients of Mean Droplet Size (MDS)

Source	SS	MS	F-value	P-value
Module	856,541	61,181	5.19	0.001
X_1	195	195	0.02	0.899
X_2	3,744	3,744	0.32	0.581
X_3	5,474	5,474	0.46	0.505
X_4	149,397	149,397	12.67	0.003
X_1^2	25,641	25,641	2.17	0.160
X_2^2	75,038	75,038	6.36	0.023
X_3^2	443,559	443,559	37.61	< 0.0001
X_4^2	291,125	291,125	24.69	< 0.0001
X_1X_2	65	65	0.01	0.942
X_1X_3	8	8	< 0.0001	0.979
X_1X_4	14	14	< 0.0001	0.973
X_2X_3	11	11	< 0.0001	0.976
X_2X_4	290	290	0.02	0.877
X_3X_4	5,145	5,145	0.44	0.518
Lack of fit	188,677	18,868	9,270.14	< 0.0001
R^2			0.6716	

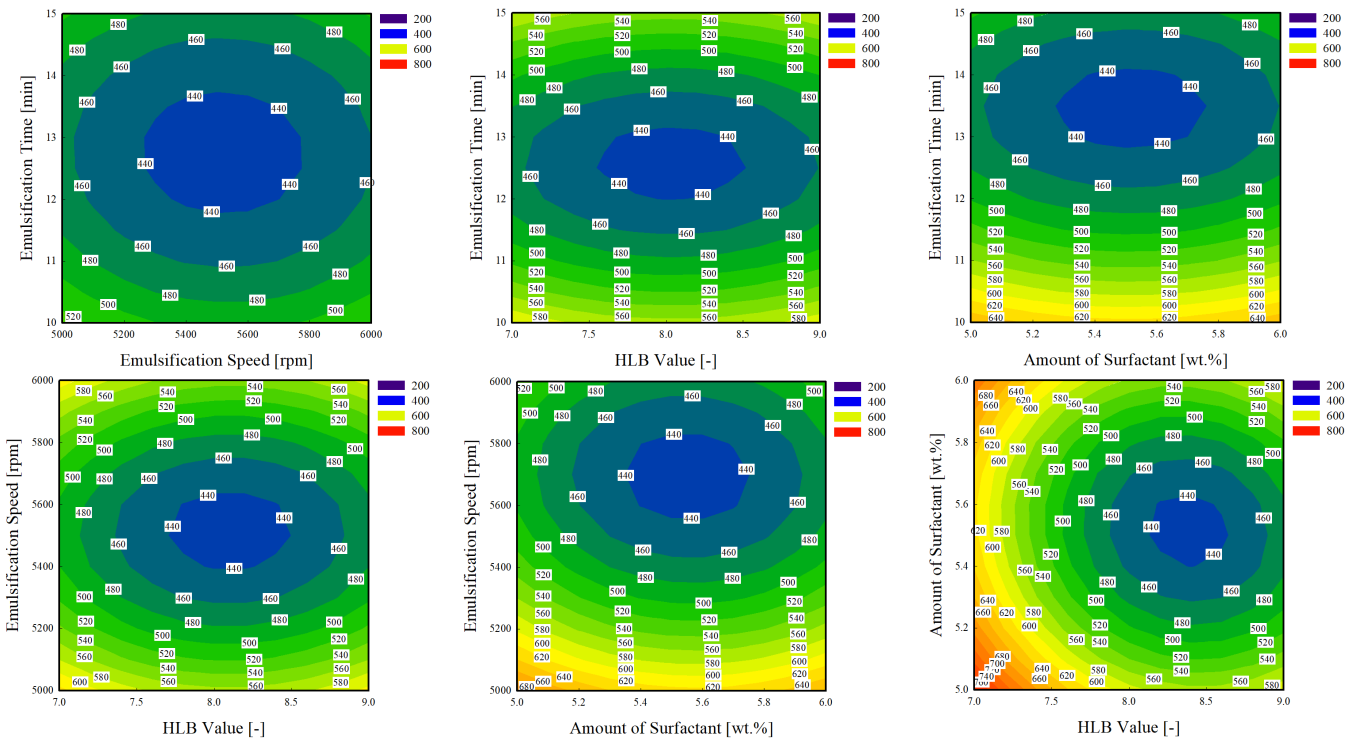


Figure 5. Contour graph of MDS according to various variables using CCD-RSM.

관계를 Figure 5에 나타내었다. 그림으로부터 유화액의 평균액적크기가 500 nm 이하를 나타내는 유화시간의 범위는 약 11~14 min이었으며, 유화속도는 5,300~5,700 rpm, HLB value는 7.5~9.0, 계면활성제의 첨가량은 약 5.2~6.0 wt.%으로 나타났다. 반응치인 O/W 유화액의 평균입자크기의 최소값을 목표로 최적조건을 분석한 결과 유화시간

은 12.7 min, 유화속도는 5,551 rpm, HLB value는 8.0, 계면활성제의 첨가량은 5.7 wt.%로 나타났으며 그에 따른 O/W 유화액의 평균액적 크기는 431 nm로 산출되었다.

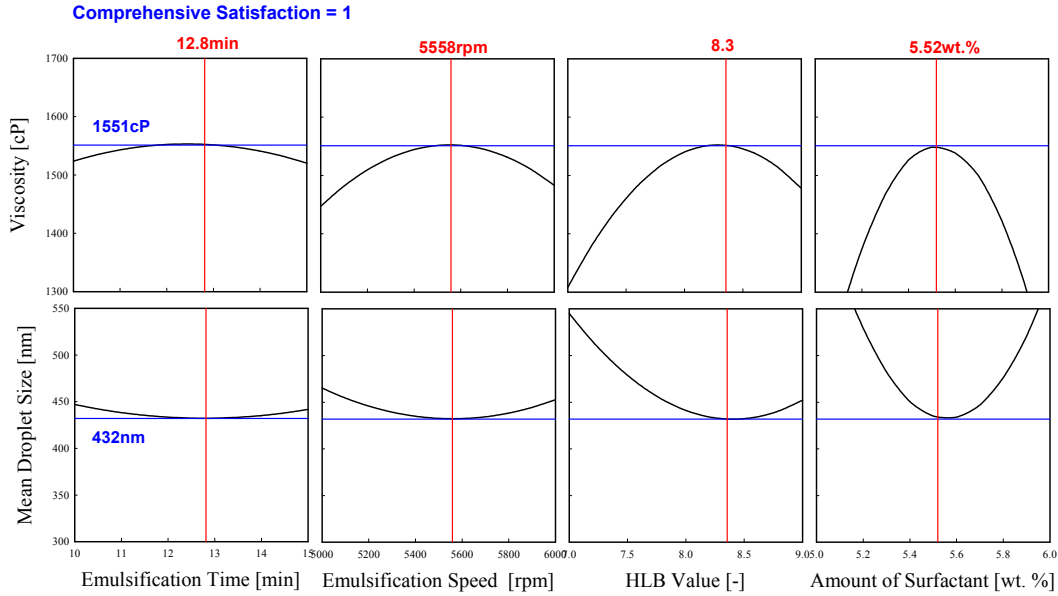


Figure 6. Multiple optimization graphs of Viscosity and MDS using CCD-RSM.

3.3. 종합만족도 평가

본 연구에서는 4개의 독립변수에 따른 2개의 반응치를 각각 최적화 하였으며, 최종적으로 2개의 반응치를 동시에 만족하는 최적조건을 도출하였다. CCD-RSM의 독립변수인 유화시간(x_1), 유화속도(x_2), HLB value (x_3), 계면활성제의 첨가량(x_4)에 따라 반응치인 O/W 유화액이 점도(V)와 평균액적크기(S)의 목표치에 부합하는 최적조건을 도출한 결과 유화시간은 12.7 min, 유화속도는 5,551 rpm, HLB value는 8.0, 계면활성제의 첨가량은 5.7 wt.%로 산출되었다. CCD-RSM 다중분석 최적화 그래프는 Figure 6에 나타내었다. CCD-RSM 최적화 분석을 통해 최적조건에서의 예측점도는 1,551 cP이고 평균액적크기는 432 nm로 산출되었다. 이를 확인하기 위해 CCD-RSM 최적화 과정을 통해 결정된 최적조건에서 실제실험을 진행한 결과 O/W 유화액의 점도는 1,534.67 nm로 오차율 1.1%를 나타내었으며, 평균액적크기는 443 nm로 오차율 2.5%를 나타내었다. 따라서 O/W 유화액 제조과정에 CCD-RSM 최적화 분석을 적용할 경우 비교적 높은 유의수준의 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 palm oil과 비이온성 혼합계면활성제를 이용하여 제조된 O/W 유화액의 안정성을 높이기 위한 최적 유화조건을 CCD-RSM을 통해 최적화한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 O/W 유화액의 점도와 평균입자크기 기초실험 결과로부터 RSM 최적화 분석의 독립변수 범위를 유화시간(10~15 min), 유화속도(5,000~6,000 rpm), HLB value (7~9), 계면활성제의 첨가량(5.0~6.0 wt.%)으로 설정하였다.

2. CCD-RSM을 이용하여 반응치인 O/W 유화액의 점도의 최댓값을 목표로 최적조건을 분석한 결과 유화시간은 13.4 min, 유화속도는 5,874 rpm, HLB value는 8.3, 계면활성제의 첨가량은 5.7 wt.%로 나타났으며 그에 따른 O/W 유화액의 점도는 1,627 cP이었다. 또한 평균입자크기의 최소값을 목표로 최적조건을 분석한 결과 유화시간은 12.7 min, 유화속도는 5,551 rpm, HLB value는 8.0, 계면활성제의 첨가량은

5.7 wt.%로 나타났다.

3. CCD-RSM 최적화 분석결과 반응치인 O/W 유화액이 점도와 평균액적크기의 목표치를 동시에 부합하는 최적조건은 유화시간(12.7 min), 유화속도(5,551 rpm), HLB value (8.0), 계면활성제의 첨가량(5.7 wt.%)으로 산출되었으며, 이 조건에서의 CCD-RSM 예측결과는 점도 (1,551 cP)와 평균액적크기(432 nm)이었다. 이 조건의 실제 실험 결과 오차율은 2.5% 이하로 나타나 O/W 유화액 제조과정에 CCD-RSM 최적화 분석을 적용할 경우 비교적 높은 유의수준의 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

References

1. P. Dubuisson, C. Picard, M. Grisel, and G. Savary, How does composition influence the texture of cosmetic emulsions, *Colloids Surf. A*, **536**, 38-46 (2018).
2. K. C. Powell and A. Chauhan, Interfacial effects and emulsion stabilization by *in situ* surfactant generation through the saponification of esters, *Colloids Surf. A*, **504**, 458-470 (2016).
3. R. Pal, Influence of interfacial rheology on the viscosity of concentrated emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **356**, 118-112 (2011).
4. M. Miyake and Y. Yamashita, Molecular structure and phase behavior of surfactants, *Cosmet. Sci. Tech.*, **24**, 389-414 (2017).
5. A. Sedaghat Doost, D. Sinnaeave, L. De Neve, and P. Van der Meer, Influence of non-ionic surfactant type on the salt sensitivity of oregano oil-in-water emulsions, *Colloids Surf. A*, **525**, 38-48 (2017).
6. K.-Y. Kyoung and C.-K. Lee, Development and prospect of emulsion technology in cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **32**(4), 227-236 (2006).
7. P. Yunita, S. Irawan, and D. Kania, Optimization of water-based drilling fluid using non-ionic and anionic surfactant additives, *Procedia Eng.*, **148**, 1184-1190 (2016).
8. W. C. Griffin, Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249-256 (1954).

9. L. O. Orafidiya and F. A. Oladimeji, Determination of the required HLB values of some essential oils, *Int. J. Pharm.*, **237**, 241-249 (2002).
10. C. Chen, Y. Shao, Y. Tao, and H. Wen, Optimization of dynamic microwave-assisted extraction of *Armillaria* polysaccharides using RSM, and their biological activity, *LWT Food Sci. Technol.*, **64**, 1263-1269 (2015).
11. K. Ameer, S.-W. Bae, Y. Jo, H.-G. Lee, A. Ameer, and J.-H. Kwon, Optimization of microwave-assisted extraction of total extract stevioside and rebaudioside-A from *Stevia rebaudiana* (Bertoni) leaves, using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) modelling, *Food Chem.*, **229**, 198-207 (2017).
12. S. Jain, T. Winuprasith, and M. Suphantharika, Design and synthesis of modified and resistant starch-based oil-in-water emulsions, *Food Hydrocolloids*, **89**, 153-162 (2019).
13. J. Sharma, S. P. Anand, V. Pruthi, A. S. Chaddha, J. Bhatia, and B. S. Kaith, RSM-CCD optimized adsorbent for the sequestration of carcinogenic rhodamine-B: Kinetics and equilibrium studies, *Mater. Chem. Phys.*, **196**, 270-283 (2017).
14. Y. H. Tan, M. O. Abdullah, and C. Nolasco-Hipolito, Application of RSM and Taguchi methods for optimizing the transesterification of waste cooking oil catalyzed by solid ostrich and chicken-egg-shell derived CaO, *Renew. Energy*, **114**, 437-447 (2017).