계면활성제와 보조계면활성제가 O/W 형 microemulsion의 안정성과 유동특성에 미치는 영향

오주영, 백승석, 홍세흠, 한창규*, 조춘구
(숭실대학교 화학공학과 (주) 라미)

The effects of surfactant and cosurfactant on the stability and rheological properties of O/W microemulsion

Oh, J. Y., Baik, S. S., Hong, S. H., Han, C. G., Zhoh, C. K.
(Dept. of chemical Engineering , Soongsil Univ.)

요 약

4성분계 o/w 형 microemulsion의 안정성과 유동특성에 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비(wt.%)가 미치는 영향을 연구하였다. 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비에서 계면활성제의 양이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아졌고, 경시안정성이 양호하였으며, 이 때의 혼합비는 20/40 ~ 30/30 으로 나타났다. Rheogram을 통하여 시료에는 일정한 내부구조가 형성됨을 의미하는 항복점이 존재함을 알 수 있었으며, 전단속도 증감시 전단응력이 일치하지 않는 hysteresis를 나타내었다. hysteresis의 면적은 혼합비에서 계면활성제의 양이 많아짐에 따라 커졌으며 제조된 microemulsion은 rheopetic한 특성을 보였다.

1. 서 론

투명한 emulsion(transparent emulsion), 가용화된 기름(solubilized oil)[1] 등으로 불리는 microemulsion은 외관상 투명하며, 촉감이 부드럽고, 입자가 작아 피부에 침투하기 쉬우며, 열역학적으로 안정하기 때문에 여러분야에서 그 응용성이 점차 증대 되고 있다.[2,3,4,5,12] Microemulsion을 제조하기 위해서는 macroemulsion 제조와는 달리 다소 많은 양의 계면활성제와 함께 보조계면활성제를 사용하기도 한다.[3] 계면활성제와 보조계면활성제는 emulsion 입자 주위의 계

면막에 흡착되어 emulsion이 파괴되는 것을 막아주며 형성된 emulsion에 점성을 주어 안정성을 증대시킨다. Emulsion에 증점제(thickening agent)를 사용하면 점성이 증대되지만 증점제를 사용하면 안정성에 영향을 줄 수 있기 때문에 증점제 대신 유화제와 보조계면활성제를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 emulsion의 안정성과 점성을 변화시킬 수 있다고 Schulman과 Cockbain은 발표했다.[6] 따라서 본 연구에서는 4성분계 o/w 형 microemulsion을 제조하기 위해서 유화기기로는 Microfluidizer를[7,8] 이용하였으며, 분산상으로는 cetyl octanoate, 계면활성제는 인체에 비교적 자극이 적은 비이온 계면활성제인 POE(15) oleyl ether, POE(40) hydrogenated caster oil, POE(20) cholesteryl ether, 보조계면활성제로는 glycerine, 연속상으로는 증류수를 사용하여 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 제조한 microemulsion의 안정성과 유동특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실 험

2-1. 재 료

본 실험에서 분산상으로 사용한 oil은 cetyl octanoate, 비이온 계면활성제는 Nihon emulsion사의 제품으로 HLB가 유사한 친수성 비이온 계면활성제인 POE(15) oleyl ether, POE(40) hydrogenated caster oil, POE(20) cholesteryl ether, 보조계면활성제는 glycerine을, 물은 증류수를 사용하였다. Table 1, 2, 3에 사용한 실험재료의 화학식을 나타내었다.

2-2. 시료제조

4성분계 o/w 형 microemulsion을 제조하기 위해 oil은 10 wt.%, 물은 30wt.% 로 양을 고정하고, 비이온 계면활성제와 보조계면활성제는 혼합비를 다르게 하여 사용하였다. 계면활성제와 보조계면활성제는 혼합비 10/50, 15/45, 20/40, 25/35, 30/30 로 하여 사용하였다. 각 시료를 70 ± 1 ℃ 로 승온시켜 혼합한 후 고압유화장치인 Microfluidizer (작업압력 15,000psi, 순환횟수 4회)를 이용하여 emulsion을 제조한 후 서서히 상온까지 냉각하였다. 제조한 시료는 40±1℃ 의 항온조에 보관하였다.

Fig.1.에 유화장치로 사용한 Microfluidizer (Microfluidics Co. U.S.A.) 의 schematic diagram을 나타내었으며 각각의 조성에 따라 제조한 시료의 명명은 Table 4.와 같다.

2-3. 입자크기 측정

제조한 emulsion의 입자크기는 5일 간격으로 5회 측정하였다. 측정기기는 laser light scattering system (PCS 4700, Malvern U.K.)을 이용하였고, 측정시의 온도는 30±1℃였으며, 한 번 측정에 사용한 시료는 재사용하지 않았다.

Fig.2.에 laser light scattering system의 schematic diagram을 나타내었다.

2-4. 유동특성 측정

Emulsion의 유동특성은 Roto viscometer (RV-100, Hakke, Germany)를 이용하여 30±1℃ 에서 5회 측정하였으며, sensor system은 NV cup과 rotor를 사용하였다. 한번 측정한 시료는 유동특성에 영향을 줄 우려가 있을 수 있기 때문에 재사용하지 않았다. 전단응력과 전단속도와의 관계를 측정하기 위하여 시료를 cup에 담고 rotor를 장착한 후에 30±1℃에서 5분간 정치한 다음, 전단속도-전단응력 rheogram은 전단속도 0~1080 sec^{-1}의 범위에서 왕복 측정시간 6분으로, 시간-전단응력 관계의 측정은 전단속도 1080 sec^{-1}에서 2분간 하였다.

3. 결과 및 고찰

3 -1. 안정성

Emulsion은 열역학적으로 불안정한 상태에 있으므로 시간이 경과함에 따라 결국은 분리가 되며, 그 분리되는 과정은 응집(flocculation)이 일어나고 비중차에 의해 농도차가 생겨 creaming이 되고 시간이 더 경과하면 합일(coalescence)되어 emulsion이 분리되는 것으로 알려져 있다.[9] Emulsion을 안정화시킬 수 있는 방법으로는 emulsion입자가 충돌시 합일이 되지 않게하기 위해 계면활성제가 가능한한 계면에 많이 흡착되어 계면막의 물리적 강도를 높이고, 한 종류의 계면활성제만을 사용하는 것 보다는 친수성, 소수성의 두 종류 이상의 계면활성제를 혼합하여 사용하는 것이 보다 emulsion을 안정시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.[10] Emulsion의 안정성을 판단하는 방법으로는 분산된 상태의 입자크기 변화를 측정함으로써 안정성을 평가하기도 하며, 실제 산업적으로는 원심분리, 온도의 변화 cycling 등에 의해 emulsion 파괴를 촉진시켜 단 시간내에 emulsion의 안정성을 추정하는 방법 등이 이용되기도 한다.

경시 안정성을 알아보기 위하여, 제조한 emulsion을 40±1℃의 항온조에 보관시키며 5일 간격으로 5회에 걸쳐서 입자의 크기 변화를 관찰하였다. Fig. 3. 4. 5. 6. 7.은 비이온 계면활성제 POE(15) oleyl ether, POE(40) hydrogenated caster oil, POE(20) cholesteryl ether, 보조계면활성제 glycerine의 혼합비에 따라 제조한 emulsion의 입자크기를 laser light scattering system으로 각각 5, 10, 15, 20, 25일 경과한 후에 측정하여 나타낸 그림이다. Fig. 3. 4. 5. 6. 7에서 보면 EO, EH는 경시 안정성이 양호한 것으로 나타났으나, POE(20) cholesteryl ether를 사용하여 제조한 EC의 경우는 시간이 경과함에 따라 분리되었다. 따라서 POE(20) cholesteryl ether는 본 실험에서 분산상으로 사용한 cetyl ether와는 emulsion을 형성하기 어려운 계면활성제로 생각된다. 또한 EO,EH는 계면활성제의 양이 증가할수록 입자의 크기가 점점 작아짐을 알 수 있다. 즉 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 10/50~20/40의 범위에서는 입자의 크기가 50 ~ 200 nm로 비교적 크며, emulsion의 경시 안정성도 좋지 않게 나타났으나, 혼합비 20/40/~30/30 사이에서 제조한 경우에는 20 ~40 nm로 비교적 작은 입자의 microemulsion이 형성되었고 경시 안정성도 양호하였다. 이와같이 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 20/40 ~ 30/30 일때 emulsion의 안정성이 양호하게 나타나는 현상은 emulsion입자 주위에 흡착될 수 있는 계면활성제의 양이 많아짐에 따라 두터운 계면막을 형성하여 emulsion입자의 충돌시 합일을 막아주었기 때문인 것으로[13] 생각되며, 또한 보조계면활성제인 glycerine이 emulsion 입자 주위에 흡착된 계면활성제 사이에 침투함으로써 계면압이 증가하여 더욱 낮은 계면장력을 형성하여 안정성을 증대시킨 것으로 사료된다.

3 -2. 유동특성

Fig. 8.은 POE(40) hydrogenated caster oil을 사용하여 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비에 따라 제조한 시료를 5일 경과한 후 측정하여 얻은 rheogram이다. Fig. 8.을 통하여 시료의 유동특성은 전단속도 증가에 따라 전단응력이 증가하였다. 또한 전단속도 40sec^{-1} 부근에서 항복치(yield stress)가 존재하였으며그 값은 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 10/50일 때 22 Pa, 15/45일 때 27 Pa, 20/40일 때 30 Pa, 25/35일 때 32 Pa, 30/30일 때 61 Pa로 점점 증가함을 알 수 있다. 이와같이 항복치가 존재하는 것은 emulsion입자간에 일정한 내부구조를 형성한다는 것을 의미하며 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 증가할수록 높은 항복치를 나타내는 것은 emulsion입자간에 보다 안정된 내부구조를 이루는 것으로 추측된다. 전단속도가 감소하는 경우에는 증가시켰을 때와 같은 전단속도에서 나타낸 전단응력보다 약간 높은 값을 보여 전단속도 증감에 따른 상승곡선과 하강곡선이 일치하지 않는 hysteresis[11] 특성을 보이고 있

다. 또한, hysteresis loop의 면적은 계면활성제의 양이 증가할수록 커졌으며, 점도를 나타내는 rheogram의 기울기도 약간씩 증가함을 보이고 있다. 이와같은 현상은 POE(15) oleyl ether, POE(20) cholesteryl ether, POE(40) hydrogenated caster oil을 사용한 시료에서도 비슷하게 나타났다. 이를 통하여 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비를 조절하면 점도를 변화 시킬 수 있을 것으로 판단된다. 본 실험에서 제조한 microemulsion은 전단속도를 증가시킬 때의 전단응력이 전단속도를 감소시킬 때 전단응력보다 낮게 나타나는 rheopectic한 특성을 보이는 유체임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 Microfluidizer로 제조한 4성분계 o/w형 microemulsion의 안정성과 유동특성에 미치는 영향을 실험한 결과 본 실험범위 안에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 20/40~30/30인 범위에서 20~40 nm의 microemulsion이 형성되었고, 경시 안정성도 양호하였으며, 비이온 계면활성제 POE(20) cholesteryl ether와 cetyl octanoate 는 emulsion 이 잘 형성되지 않았다.

2. 전단속도 40sec^{-1} 부근에서 항복치가 존재하였고, 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 혼합비가 증가할수록 항복치가 증가하였으며 구조 변화의 척도가 되는 hysteresis loop의 면적도 커짐을 알 수 있었다.

3. Microfluidizer를 이용하여 제조한 4 성분계 o/w 형 microemulsion은 rheopectic한 유체임을 알 수 있었다.

Abstract

It was investigated that the effects of surfactant to cosurfactant ratio on the stability and rheological properties of o/w microemulsion. The stability of microemulsion was good in the surfactant to cosurfactant ratio 20/40 ~ 30/30. In the point of rheological properties, a yield stress

meaned the inner structure formation was detected and the area of hysteresis loop was increased with increasing of surfactant content of the ratio. The microemulsion prepared by the Microfluidizer was characterized by rheopetic.

참고문헌

1. J. Swarbrick, J.Pharm. Sci., 54, 1239 (1965)
2. Edwards E.Linn, Wanaque, N.J. Thomas O. York, Indianapolice, Ind. "Skin moisturizing microemulsion", US PAT. No. 4,797,273
3. Magda El-Nokaly and Stig E. Friberg "Microemulsion",Cosmetic & Toiletries vol 97. June (1982)
4. M.A. Thevenin, C. Carduner, J.L. Grossiord and M.C.Poelman, 18th IFSCC, Venezia(poster) (1994)
5. D.H.Sharp, "Cosmetic and Toiletries Development, Production and Use", Ellis Horwood N.Y. (1991)
6. Schulman,J.H., and Cockbain, E.G., Trans. Faraday Soc. 36, 551 (1940)
7. C. Washington & S.S. Davis"The production of parenternal feeding emulsion by microfluidizer", International Journal of Pharmaceutics, 44 169 - 176 (1988)
8. Harald Korstvedt, George Nikolpoulos, Suzanne Chandonnet and Arthur A.Siciliano "Microfluidization", American Paint & Coatings Journal Jan.28, (1991)
9. Kenneth J. Lissant, " Emulsion and emulsion technology (part II)", Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1974)
10. P. Sherman, "Emulsion Science", 304, Academic press, N.Y (1965)
11. B.W. Barry, G.M. Saunders, J. Colloid Interface Sci., 34, 300 (1970)
12. J. Jachowicz and M.D. Berthianme, Clairol, Inc., Stamford Connecticut, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108. Mar. (1993)
13. Joong Youn, Pyeong-Kab Jin, 17th IFSCC, Yokohama vol.1, Oct. 14 (1992)

Table 1. The chemical formular of surfactant

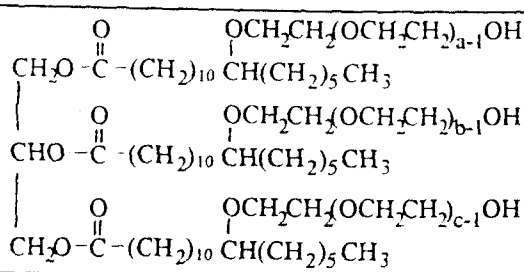
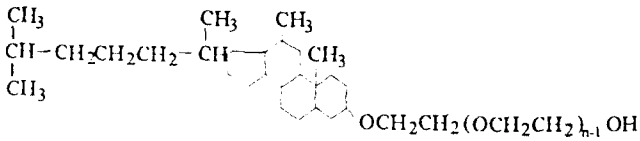
surfactant	chemical formula	maker
POE(15) oleyl ether	$C_{16}H_{33}OCH_2(OCH_2CH_2)_{n-1}OH$	Nihon emulsion Co. Ltd.
POE(40) hydrogenated caster oil		Nihon emulsion Co. Ltd.
POE(20) cholesteryl ether		Nihon emulsion Co. Ltd.

Table 2. The chemical formular of oil

oil	chemical formular	maker
cetyl octanoate	$CH_3(CH_2)_3CHCOO(CH_2)_{15}CH_3$ CH_2CH_3	Wicken Prodution U.S.A.

Table 3. The chemical formular of cosurfactant

cosurfactant	chemical formular	maker
glycerine	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	Duksan Pharmacutical Co. Ltd.

Table 4. The abbreviation of o/w microeulsion prepared with each compositions

Sample name	Dispersed phase	Nonionic surfactant	Cosurfactant	Conunuous phase
EO	Cetyl octanoate	POE(15)oleyl ether	Glycerine	Distillated water
EC	Cetyl octanoate	POE(20)cholesteryl ether	Glycerine	Distillated water
EH	Cetyl octanoate	POE(40)hydrogenated caster oil	Glycerine	Distillated water

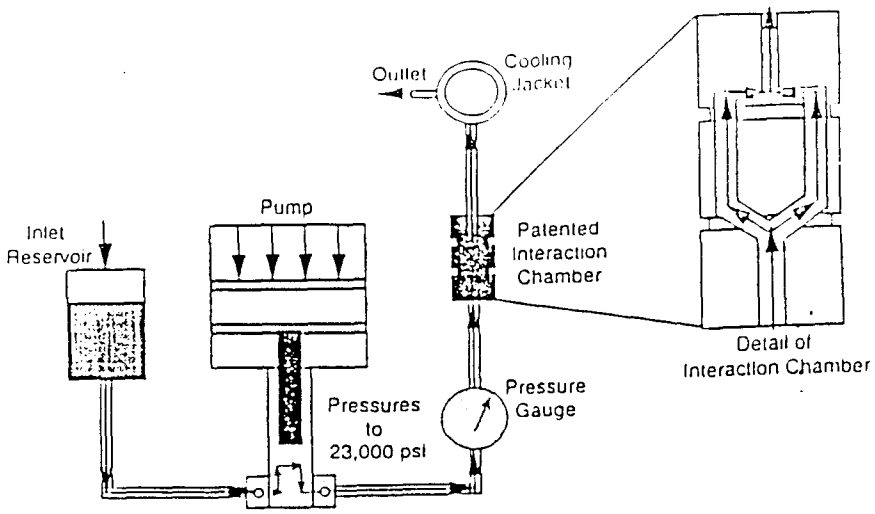


Fig. 1. Schematic diagram of the Microfluidizer.

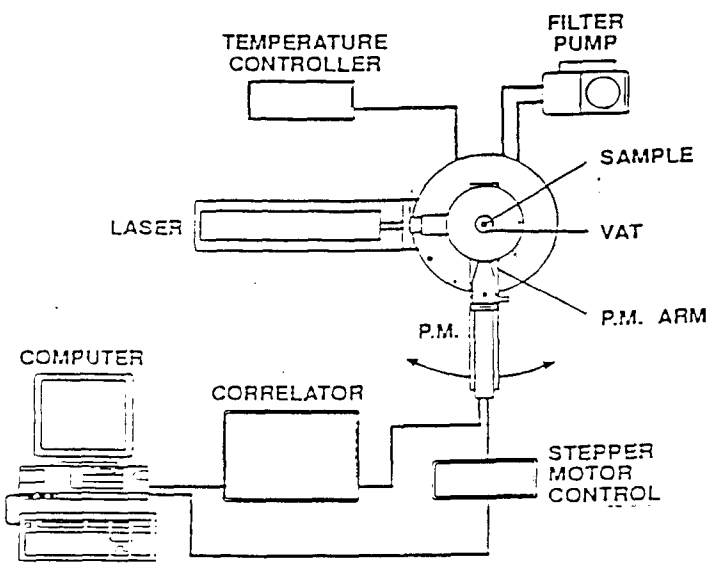


Fig. 2. Schematic diagram of laser light scattering system.

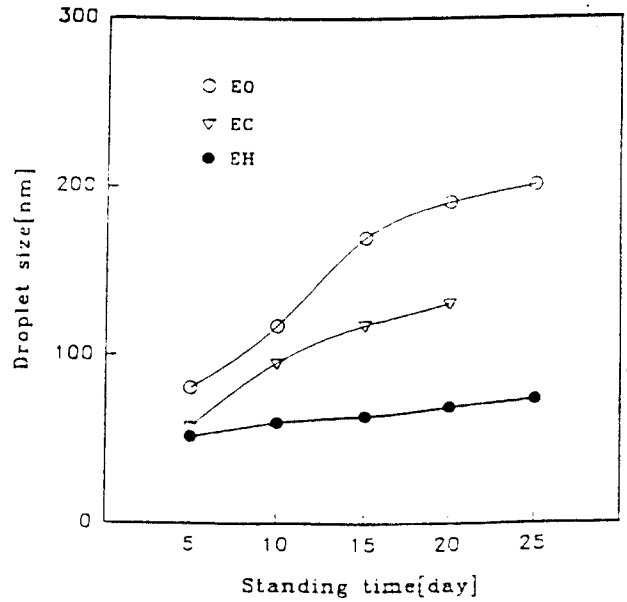


Fig. 3. The effect of the standing time on the droplet size of surfactant-cosurfactant ratio 10/50.

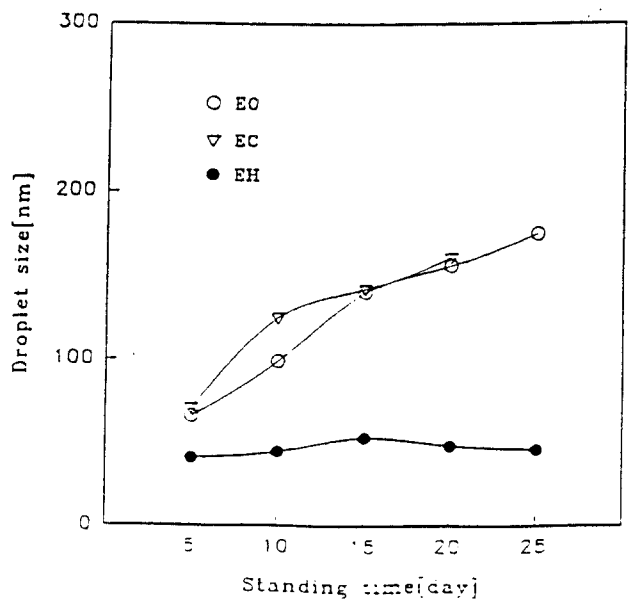


Fig. 4. The effect of the standing time on the droplet size of surfactant-cosurfactant ratio 15/45.

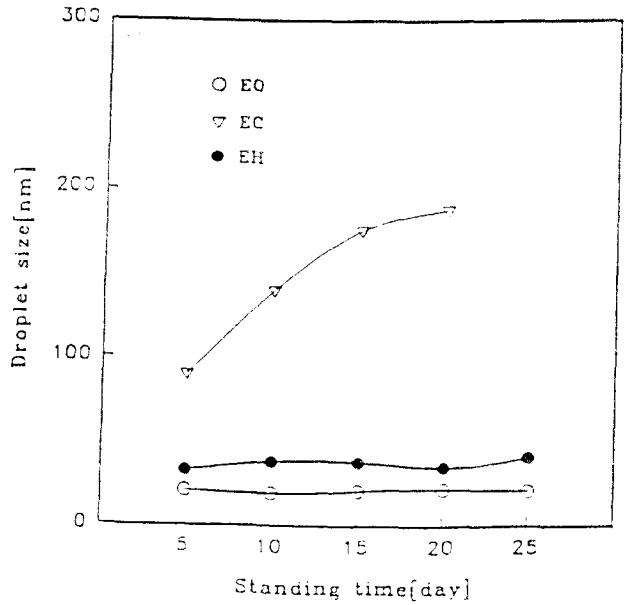


Fig. 5. The effect of the standing time on the droplet size of surfactant-cosurfactant ratio 20/40.

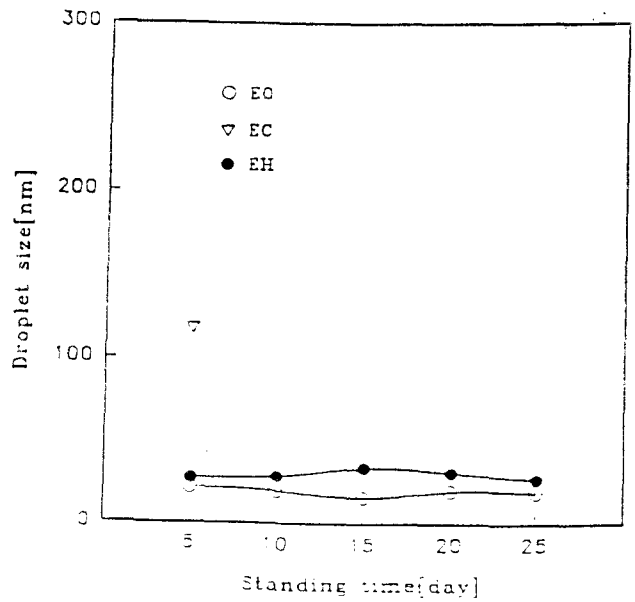


Fig. 6. The effect of the standing time on the droplet size of surfactant-cosurfactant ratio 25/35.

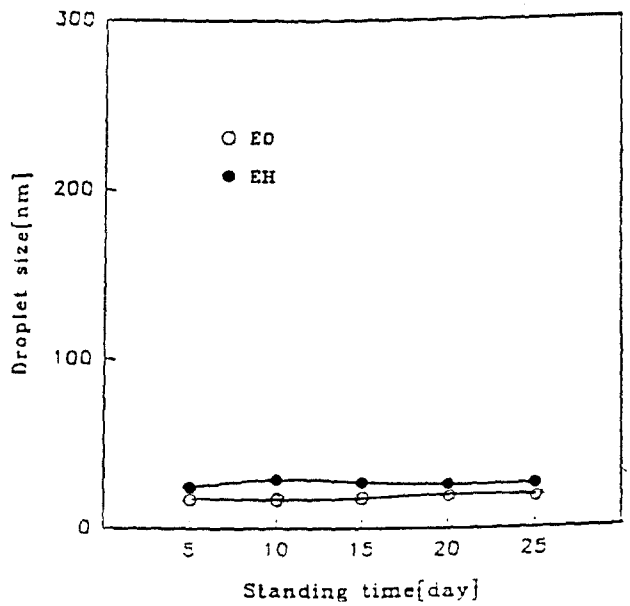


Fig. 7. The effect of the standing time on the droplet size of surfactant-cosurfactant ratio 30/30.

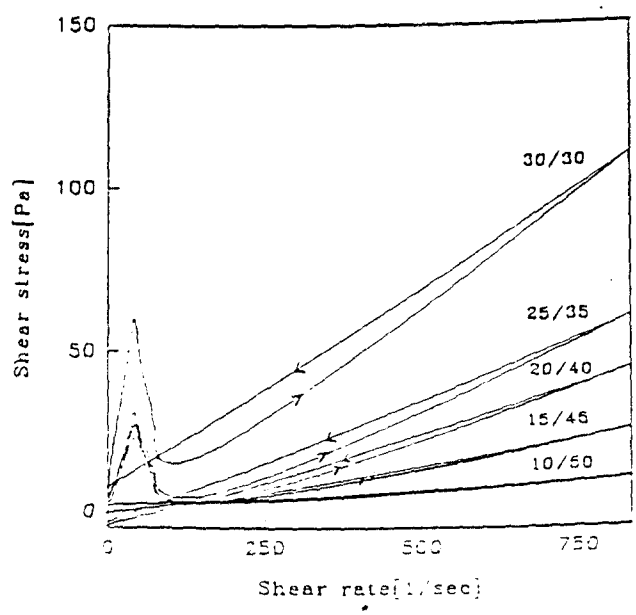


Fig. 8. Shear stress vs. shear rate for surfactant-cosurfactant ratio after 5 day (sample, EH).