

반고형제제의 유동특성에 관한 연구 (제1보) : 치약의 정상전단 유동거동

김정화 · 송기원* · 이장우** · 이치호†

부산대학교 약학대학 제약학과,

*부산대학교 공과대학 섬유공학과,

**부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1995 7월 15일 접수)

Studies on the Flow Properties of Semi-Solid Dosage Forms (I) : Steady Shear Flow Behavior of Toothpastes

Jeong-Hwa Kim, Ki-Won Song*, Jang-Oo Lee** and Chi-Ho Lee†

Department of Manufacturing Pharmacy,

*Department of Textile Engineering,

**Department of Polymer Science and Engineering,

Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received July 15, 1995)

The steady shear flow properties of six kinds of commercial toothpastes were measured using a concentric cylinder type rheometer. In this paper, the shear rate and temperature dependencies of their flow behavior were investigated and the validity of the Casson and Herschel-Bulkley models was examined. Further, the flow properties over a wide temperature range were quantitatively evaluated by calculating the various material parameters. Main results obtained from this study can be summarized as follows: (1) Toothpastes are plastic fluids with a yield stress and their flow behavior shows shear-thinning characteristics. (2) With increasing temperature, the degree of shear-thinning becomes weaker and the Newtonian flow behavior occurs at a lower shear rate range. (3) The Herschel-Bulkley model is more effective than the Casson model in predicting their flow behavior. (4) As the temperature increases, the yield stress, plastic viscosity and consistency index become smaller, on the contrary, the flow behavior index becomes larger.

Keywords—Semi-solid dosage forms, Toothpastes, Flow properties, Casson model, Herschel-Bulkley model

의약품, 화장품, 식품 산업에서는 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 소위 반고형체(semi-solids)로 분류되는 물질을 많이 취급하고 있다. 그 중에서도 특히 의약품에 속하는 물질을 반고형제제(semi-solid dosage forms)라고 하며 연고제, 크림류, 젤류, 안연고제, 좌제 등을 들 수 있다. 이들 대부분은 피부, 점막 등 국소에 적용하는 것을 목적으로 하는 외용제이나 최근에는 좌제, 연고제, 젤제를 이용하여 진신효과를 얻고자 하는 경향이 증가하고 있다. 그런데 반고형제제의 특징은 낮은 온도와 작은 외력하에서는 고체

적 성질, 높은 온도와 큰 외력하에서는 액체적 성질을 나타내는 데 있다.

반고형제제는 기체 혹은 액체를 매개체로 하여 약물이 분산되어 있는 분산계(disperse systems)로서 물질의 역학적 거동을 중시한 레올러지의 입장에서 볼 때 점소성체(viscoplastic materials)에 속한다고 할 수 있다. 즉 유체역학적으로는 Newton의 점성 법칙에 따르지 않는 비뉴턴 유체(non-Newtonian fluids)로서 전단속도가 증가함에 따라 점성이 저하(shear-thinning) 또는 증대(shear-thickening)되는 비뉴턴

†본 논문에 관한 문의는 이저자에게로

점성(non-Newtonian viscosity)을 나타낸다. 또한 대부분의 분산계는 소위 항복치를 갖는 점소성 유체(viscoplastic fluids)로서 전단응력이 항복치보다 크거나 작은 경우에 있어서 변형 양식이 크게 달라진다. 이러한 경향은 고분자 액체를 매개체로 하는 분산계의 경우¹⁾ 특히 현저하게 나타나며 점성이 저하하는 큰 변형속도 영역에서 탄성적 성질이 증대되기도 한다. 그러므로 좁은 범위의 전단속도 영역에서의 레올리지적 성질을 측정하더라도 그 결과와 생산성, 사용성과의 관계를 도출해내기는 불가능하다고 하겠다. 더우기 분산계는 측정시간에 따라 그 유동특성이 변화하는 시간의존성 유동거동(time-dependent flow behavior)을 나타내기도 한다.^{2,5)} 즉 시간경과에 따라 내부구조의 파괴가 진행되어 점성이 저하하기도 하고(thixotropy) 반대로 내부구조가 재형성되어 점성이 증대되는(rheopexy) 경우도 있다. 이상과 같은 분산계 특유의 유동현상의 메카니즘을 규명하기 위해서는 레올리지적 연구 관점에서 접근해야 하며 정상 전단 흐름에서의 정상유동특성 및 주기적 진동 전단 흐름에서의 동적 점탄성에 관한 기초적 연구를 통해서만이 가능하다.

한편 반고형체제의 레올리지적 성질에 관한 연구는 그 물리화학적 안정성,^{6,7)} 관능평가,⁸⁻¹¹⁾ 피부 표면으로의 확산 및 피부내부로의 침투¹²⁾ 등과 관련하여 실용적으로 그 중요성이 크게 인식되고 있다. 나아가서 반고형체제의 레올리지 특성 파악은 기체의 조성 비율, 원료의 혼합, 용기내 충전 및 실제 사용시에 있어서 또한 제제의 제조시에 점조도나 점탄성과 같은 역학적 성질을 일정하게 재현시키는 데 기여할 수 있다.

1980년대 이후 약학 레올리지 분야에서의 주목할 만한 경향은 물질에 자극으로서 소진폭의 주기적인 진동 전단변형을 가하여 이때 물질이 나타내는 응답특성과의 관계(선형 점탄성)를 파악하고자 하는 연구가 활발히 시도되고 있다. 그 대표적인 연구로서 Radebaugh와 Simonelli 등에 의한 무수 라놀린^{13,14)} 및 입자 충전 반고형체제^{15,16)}의 선형동적 점탄성에 관한 연구를 들 수 있으며 최근에는 Ishikawa 등에 의해서 입자 충전 바셀린¹⁷⁾ 및 연고¹⁸⁾ 나아가서 carboxyvinyl polymer hydrogel^{19,20)}에까지 확장되고 있다. 이러한 연구는 물질의 내부구조를 파괴시키지 않고 평형상태에서의 반고형체제의 구조와 레올리지적 성질과의 관계를 정립하고자 하는 학문적인 관점에서는 큰 의미를 갖는다. 그러나 반고형체제의 실제 제조 및 사용시에 큰 변형량 및 빠른 변형속도하에서 유동하게 되

로 이때 물질은 비선형적 점탄성 거동을 나타내게 된다. 따라서 상기 연구들로부터 얻어진 결과를 실제 상황에 적용하기에는 많은 문제점이 뒤따른다고 하겠다.

본 연구의 목적은 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고형체제의 레올리지적 성질을 규명함에 있다. 이를 위한 첫번째 일환으로서 현재 시판되고 있는 상용의 페이스트상 치약을 시료로 하여 정상전단 변형하에서의 유동특성을 회전형 레오메터를 사용하여 측정하였다. 이로부터 얻어진 결과를 토대로 하여 유동거동에 미치는 전단속도 및 온도의 영향을 파악하였다. 그리고 유동특성의 정량적 해석을 위한 Casson²¹⁾ 및 Herschel-Bulkley 모델²²⁾의 적용성에 대해 검토하였다. 나아가서 양 모델의 각종 물질 파라메타값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 유동특성을 정량적으로 평가하였다.

실험방법

시료

실험에 사용한 시료는 현재 시판중인 6종의 상용치약으로서 (주)럭키의 PERIOE, ETIQUETTE, MINT 및 (주)태평양 화학의 MEDIANN, OBOCK, ACACIA를 선정하였다.

본 논문에서는 시료명으로 각 제품의 상품명을 그대로 사용하였다. 치약을 시료로 채택한 이유는 다음과 같다. 첫째, 치약은 과거에는 화장품과 예방 약품의 중간적 영역에 위치하고 있었으나 오늘날에는 예방약품으로서의 성격이 더욱 중시되고 있는 인간생활의 기본적 필수품이다. 둘째, 치약은 작은 외력을 가한 후 제거하면 튜브로부터 빠져나오지 않고 원래의 상태로 되돌아가는 탄성적 거동을 나타내나 비교적 큰 힘이 부여되면 튜브로부터 흘러나와 원래의 위치로 되돌아가지 않는 액체와 같은 점성적 거동을 한다. 즉 작용하는 외력의 크기에 따라 그 역학적 거동이 탄성적 변형과 점성적 유동을 동시에 나타내는 대표적인 반고형 점소성물질이다. 셋째, 치약은 제품의 건조방지를 위한 흡습제(humectants), 고점성의 고농도 입자현탁상태를 유지하기 위한 겔화제(gelling agents), 치아 표면에 부착된 이물질 제거를 위한 계면활성제(surfactants), 치아의 청결도 유지를 위한 연마제(abrasives), 제품에 상쾌한 향기를 부여하기 위한 방향제(flavors) 등을 주요 구성성분²³⁾으로 제조되는 분산계로서 이들 첨가제의 조성에 따라 그 레올리지 특성이 크게 변화할 것으로 예상된다.

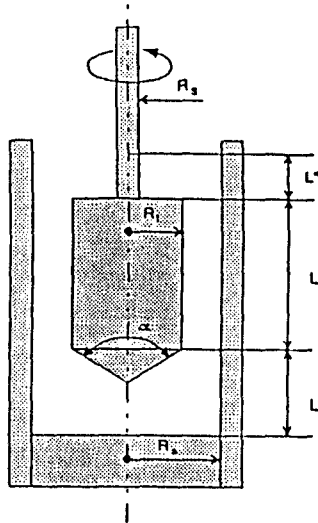


Figure 1 — Concentric cylinder type measuring system.

넷째, 이상과 같은 흥미로운 주제를 포괄하고 있는 물질 입에도 불구하고 치약의 레올로지적 성질에 관해 체계적으로 조사된 연구는 찾아볼 수 없다. 끝으로, 치약은 물리화학적으로 상당히 안정된 물질로서 예비 실험을 통해 그 유동거동이 측정시간에 의존하지 않음을 알았다. 따라서 유동특성에 미치는 요인 검토에 있어서 시간의 영향을 고려하지 않아도 무방하다.

측정장치

유동특성의 측정에는 Physica사(독일)의 회전형 레오메터(모델명: RHEOLAB SM-HM)를 사용하였다. RHEOLAB SM-HM에 의해 측정가능한 점도범위는 상당히 광범위한 영역을 포괄하는 편으로서 (약 0.001~22,000 Pa·s) 다양한 현탁액, 유탁액 등의 입자 분산계를 비롯하여 각종 고분자 용액 또는 점소성 물질 등을 주된 측정대상으로 하고 있다.

RHEOLAB SM-HM이 채용하고 있는 측정부의 기하학적 형상은 Fig. 1과 같은 공축원통형으로서 내통 회전방식을 채택하고 있다. 즉 내통을 일정방향으로 회전시킴으로써 정상전단변형을 부여하여 이 때 시료가 나타내는 응답(전단응력)을 토크 측정치로부터 구하여 시료의 정상유동특성을 평가할 수 있도록 되어 있다. 또한 내통(bob)과 외통(cup) 사이의 간격은 $R_o/R_i=1.0847$ 로서 극히 좁게 설계되어 있어 측정부에 채워진 시료는 실제 유동시 Fig. 2와 같은 선형의 속도분포를 갖는다고 가정할 수 있다.

측정방법 및 실험조건

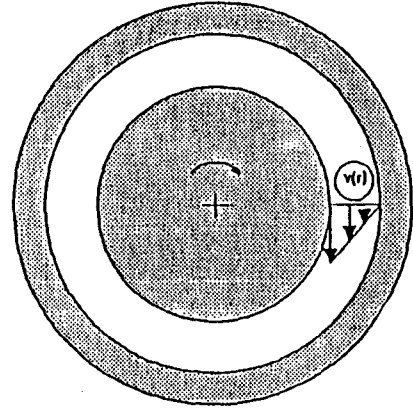


Figure 2 — Velocity profile between the inner and outer cylinders.

RHEOLAB SM-HM의 측정부는 DIN 53019에 따라 4 종류의 공축 원통형을 보유하고 있으나 본 실험에서는 내통의 반경 $R_i=7$ mm, 외통의 반경 $R_o=7.59$ mm, 내통의 원추각 $\alpha=120^\circ$ 의 Z4 DIN 을 사용하였다. 그 이유는 예비실험을 통해 Z4 DIN에 의해 측정가능한 전단응력 범위가 광범위한 전단속도 영역에서 치약에 가장 적합하다고 판단하였기 때문이다.

실제 실험시에는 측정부의 내·외통사이의 간격에 시료를 가득 채워 온도평형상태에 도달하였음을 확인한 후 내통에 연결된 구동부의 모터에 의해 내통을 회전시켜 원하는 전단속도를 시료에 부가하였다. 이러한 측정방법을 전단속도 제어방식(shear-rate control method)이라고 한다. 전단속도는 0~1000 s^{-1} 범위에서 단계적으로 증가시켜 50 points의 전단속도에서의 토크 값을 transducer에 의해 측정하여 전단응력을 구하였다. 동일한 실험을 30, 40, 50, 60 및 70°C의 5가지 온도에서 실시하여 유동특성의 온도의존성을 동시에 파악하였다. 이때 내통의 회전수(rpm) n 과 측정된 토크 값 M 으로부터 전단속도 $\dot{\gamma}$ 및 전단응력 σ 를 구하는 관계식은 다음과 같다.²⁰⁾

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= \dot{\gamma}_{ep} = (\dot{\gamma}_i + \dot{\gamma}_o)/2 = \omega \cdot \frac{\delta^2 + 1}{\delta - 1} \\ &= \frac{\delta^2 + 1}{\delta - 1} \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot n = A_z \cdot n \end{aligned} \quad (1)$$

여기서, $\dot{\gamma}_i$: 내통표면의 전단속도, $\dot{\gamma}_o$: 외통표면의 전단속도, δ : 내·외통의 반경비 ($= R_o/R_i$), ω : 내통

의 회전각속도($=2\pi n/60$), A_z : 측정장치계수($=1.291$)이다.

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{rep} = (\sigma_i + \sigma_a)/2 = \frac{1 + \mathcal{E}}{2\mathcal{E}} \cdot \frac{M}{2\pi L R_i^2 C_L} \\ &= G_z \cdot M = 0.0446 \cdot \frac{M}{R_i^3} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, σ_i : 내통표면의 전단응력, σ_a : 외통표면의 전단응력, L : 내통의 높이, G_L : 표면 보정 저항계수($=1.10$), G_z : 측정 장치계수이다.

한편, 시료의 점도 η 는 (1), (2) 식에 의해 구해진 $\dot{\gamma}$ 과 σ 의 값으로부터 다음 관계식에 의해 구해진다.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{0.0446}{1.291} \cdot \frac{M}{R_i^3 n} = 0.0345 \frac{M}{R_i^3 n} \quad (3)$$

유동특성 해석을 위한 모델 선정

본 연구에서는 치약의 유동특성 해석을 위해 다음과 같은 Casson 모델²¹⁾ (4식) 및 Herschel-Bulkley 모델²²⁾ (5식)을 선정하였다. 그리고 측정된 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터를 양 모델에 적용시킴으로써 각종 물질 파라메타 값들(항복응력, 소성점도, 점조도 지수, 유동거동지수)을 구하여 각 온도에서의 유동특성을 정량적으로 평가하였다.

$$\sigma^{1/2} = \sigma_c^{1/2} + \eta_p^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (4)$$

여기서, σ_c 는 Casson 항복 응력, η_p 는 Casson 소성점도이다.

$$\sigma = \sigma_{H-B} + k \cdot \dot{\gamma}^m \quad (5)$$

여기서, σ_{H-B} 는 Herschel-Bulkley 항복 응력, k 는 점조도 지수(consistency index), m 은 유동거동지수(flow behavior index)이다.

결과 및 고찰

유동거동의 전단속도 의존성

Fig. 3은 30°C에서 측정된 5종의 치약시료의 전단응력 σ 와 $\dot{\gamma}$ 전단속도와의 관계를 나타낸 것이다. 모든 시료의 유동곡선이 원점을 통과하지 않는 사실로부터 치약은 상당히 큰 값의 항복치를 갖고 있음을 알 수 있다. 이것은 항복치 이하의 작은 응력하에서는 탄성고체적인 성질을 지니는 치약이 항복치 이상의 전단응

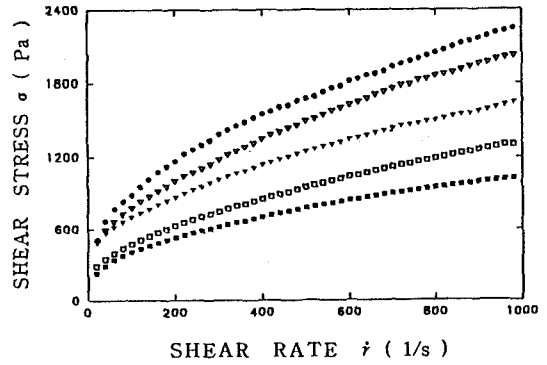


Figure 3—Shear stress versus shear rate behavior for five kinds of toothpastes at 30°C. Key : ● : PERIOE, ▽ : ETIQUETTE, ▼ : MINT, □ : OBOCK, ■ : ACACIA

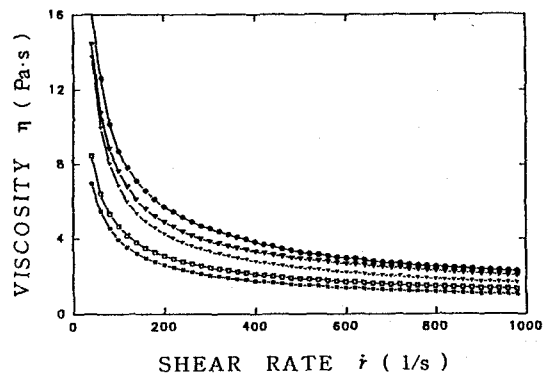


Figure 4—Viscosity as a function of shear rate for five kinds of toothpastes at 30°C. Key : ● : PERIOE, ▽ : ETIQUETTE, ▼ : MINT, □ : OBOCK, ■ : ACACIA

력이 작용하면 점성유체로서의 유동거동으로 전환함을 의미한다. 또한 전단속도가 증가함에 따라 전단응력도 증대되고 있으나 곡선의 기울기는 일정치를 갖지 않고 감소하고 있다. 즉, 치약의 유동거동은 Bingham의 이상소성거동에 따르지 않는다. 그런데 작은 $\dot{\gamma}$ 영역에서의 곡선의 기울기는 급격히 감소하고 있는 반면에 비교적 큰 $\dot{\gamma}$ 영역에서는 거의 일정치에 접근하는 경향을 나타낸다. 이로부터 치약은 전단속도가 증가할 수록 점도가 저하하는 shear-thinning거동을 나타내나 전단속도가 큰 영역에서는 궁극적으로 Newton 점성거동에 접근함을 알 수 있다.

이러한 경향을 더욱 명확히 알아 보기 위해 Fig. 3과 같은 조건에서의 점도 η 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 와의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 치약의 종류에 무관하게 모든 시

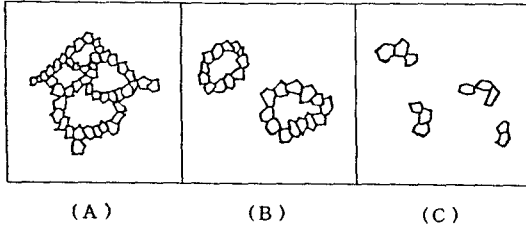


Figure 5—Progressive rupture of network structure with an increase in shear rate.

료는 $\gamma \rightarrow 0$ 에 접근할수록 $\eta \rightarrow \infty$ 로 되어 항복치가 실재함을 인정할 수 있다. 또한 유동영역에서는 $\dot{\gamma}$ 의 증가에 따라 점도가 저하하는 shear-thinning 영역을 거쳐 최종적으로는 점도가 일정치에 접근하는 Newton 점성영역으로 이행됨을 확인할 수 있다.

이하에서는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같은 유동 특성이 나타나는 원인에 대해 고찰해보기로 한다. 치약의 제조 시에는 제품의 건조방지를 위한 흡습제로서 glycerin 또는 propylene glycol 등의 점성 액체가 10~30% 정도 첨가된다. 이들 액체에 carboxymethyl cellulose 또는 hydroxyethyl cellulose 등의 고분자 물질이 겔화제로 첨가되어 점도가 비약적으로 증가하게 되며 제품은 보관시 겔상태를 유지하게 된다. 또한 치약의 주요 구성성분의 하나로서 치아 표면의 청결도 유지 및 상처보호를 위한 목적으로 calcium carbonate, calcium phosphates 등의 연마제가 반드시 15~50% 정도 함유되어 있다. 이들은 통상 고체입자군으로서 제품전체에 균일하게 분산되어 있으며 입자간 상호작용에 의해 응집되므로 정지상태에서는 Fig. 5(A)와 같은 망목구조(network structure)를 형성한다. 따라서 이 구조의 파괴에 필요한 응력보다 작은 응력이 작용하면 치약은 탄성고체적인 거동을 한다.

그러나 어떤 한계치(항복응력)이상의 응력이 작용하게 되면 부분적으로 구조가 파괴되므로 치약은 유동을 개시하게 된다. 전단속도가 더욱 증대되면 Fig. 5(A)→(B)와 같이 구조의 단계적 파괴가 진행되어 외부로부터의 자극에 대한 내부저항력이 약화되므로 시료의 점성은 저하하게 된다. 나아가서 시료가 더욱 큰 전단 변형하에 놓여지면 구조는 Fig. 5 (B)→(C)와 같이 완전히 파괴되어 입자 응집효과가 상실되기 때문에 치약의 유동거동은 Newton 점성거동에 접근하게 된다.

유동거동의 온도의존성

Fig. 6은 30, 40, 50, 60 및 70°C에서 측정된 PE-

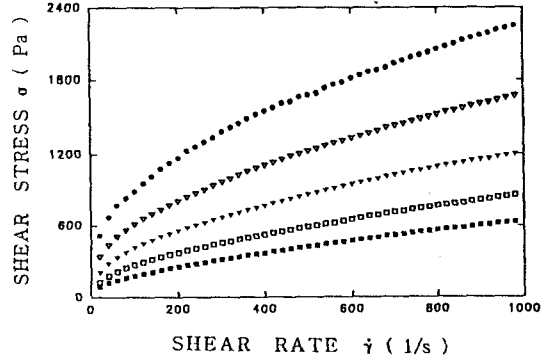


Figure 6—Flow curves of PERIOE at five different temperatures. Key : ● : 30°C, ▽ : 40°C, ▼ : 50°C, □ : 60°C, ■ : 70°C

RIOE의 유동곡선(전단응력 σ 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 와의 관계)을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 상승하여도 항복치의 존재는 인정된다. 단지 그 값은 온도증가에 따라 감소하고 있다. 따라서 본 실험의 최대 온도범위인 70°C정도의 고온에서도 치약내에 형성된 3차원적 내부구조는 소멸되지 않고 잔존하고 있다고 판단된다. 한편 온도가 증가함에 따라 곡선의 기울기의 변화는 둔화되고 있으며 또한 보다 낮은 $\dot{\gamma}$ 에서 일정치에 도달하고 있다. 이상의 경향은 본 논문에는 수록하지 않았으나 나머지 5종의 시료에 있어서도 동일하게 나타나고 있다. 이로부터 온도의 증가는 치약의 shear-thinning 특성의 약화를 초래하며 또한 보다 낮은 $\dot{\gamma}$ 에서 Newton 점성거동으로의 이행을 촉진시킴을 알 수 있다.

Casson 모델의 적용성

Casson²¹⁾은 Newton 점성 매체중에 분산된 구형 강체입자가 입자간 상호작용에 의해 다수 응집되어 직선상의 막대기 구조를 형성하고 있으며 외부로부터 응력이 추가되면 이 구조가 절단된다고 하는 가정하에 (4)식과 같은 전단응력 σ 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 의 관계식을 이론적으로 유도하였다. Casson의 방정식에 의하며 $\sigma^{1/2}$ 과 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 간에는 직선관계가 성립한다. 따라서, Casson거동에 따르는 물질의 경우에는 $\sigma^{1/2}$ 축의 절편 및 직선의 기울기의 자승치가 각각 항복치 σ_c 및 소성점도 η_p 가 된다.

Fig. 7은 30°C에서 측정된 5종의 시료의 데이터에 Casson plot을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 Casson 방정식은 만족스럽지는 않으나 치약의 유동특성 평가에 어느 정도 적용할 수는 있음을 알 수 있다. 특히 400 1/s이상의 큰 $\dot{\gamma}$ 영역에서는 거의 실험치에 일치하고 있는 사실로부터 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 에서의 점성을

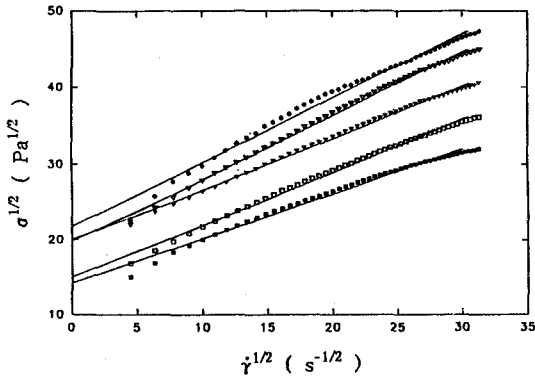


Figure 7—Casson plots for five kinds of toothpastes at 30°C. Key : ● : PERIOE, ▽ : ETIQUETTE, ▼ : MINT, □ : BOECK, ■ : ACACIA

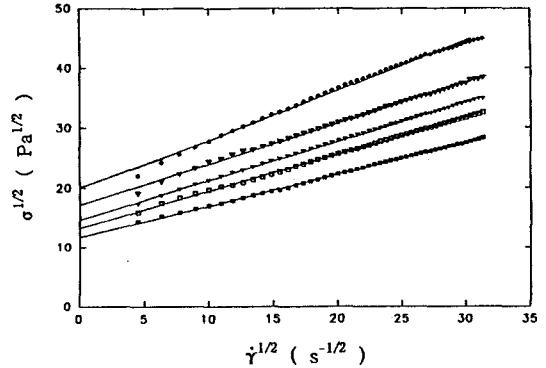


Figure 8—Casson plots for ETIQUETTE at five different temperatures. Key : ● : 30 °C, ▽ : 40°C, ▼ : 50°C, □ : 60°C, ■ : 70°C

나타내는 소성점도의 결정에는 대단히 유용한 모델이라고 인정된다. 그러나 100 1/s 이하의 $\dot{\gamma}$ 영역에서는 실험치와 비교적 큰 편차를 나타내고 있어 항복치의 결정에 적용하기는 다소 미흡하다고 하겠다. 참고로 30°C에서의 각 시료에 대한 상관계수는 $r=0.995\sim 0.998$ 의 범위에 위치하고 있다.

치약의 유동 거동이 Casson 모델로부터 다소의 편차를 나타내는 원인은 매체(치약의 경우는 점성액체(흡습제)와 고분자 물질(젤화제)의 혼합물)의 성질 및 방정식 유도시 도입된 가정의 비현실성에 기인한다고 생각한다. 전술한 바와 같이 Casson 방정식은 Newton 점성액체를 매개체로 하여 고체 입자들이 직선상의 구조를 형성한다는 가정으로부터 출발한 것이다. 그런데 치약의 경우는 매체 자신이 고분자물질을 함유한 비뉴턴 점성체로서 다소의 shear-thinning적 성질을 지니고 있을 것이다. 또한 입자에 의한 구조 역시 막대기 상의 단순한 것이 아니라 보다 복잡한 입체적 구조를 형성하고 있을 것으로 판단되기 때문이다.

이번에는 온도변화에 따른 Casson 방정식의 적용성에 대해 검토해 보기로 한다. Fig. 8은 30, 40, 50, 60 및 70°C에서 측정된 ETIQUETTE의 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Casson plot을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 Casson 모델로부터의 편차는 감소하고 있으며 특히 50°C이상의 고온 영역에서는 거의 완전하게 Casson 거동에 따르고 있다(참고로 ETIQUETTE의 경우 30°C에서의 $r=0.998$, 40°C에서의 $r=0.999$, 50°C이상에서는 $r=1.000$). 이러한 경향은 본 논문에는 수록하지 않았으나 다른 5종의 시료에 있

어서도 동일하게 관찰되고 있다. 이로부터 치약의 유동특성은 온도가 상승될 수록 Casson 방정식에 의해 완벽하게 표현될 수 있음을 알 수 있다. 그 원인에 대해 고찰해 보면 다음과 같다.

전술한 바와 같이 치약의 매개체는 그 자신이 shear-thinning 특성을 지니고 있다. 그런데 온도의 증가는 shear-thinning 특성의 약화를 초래하여 보다 작은 $\dot{\gamma}$ 의 범위에서 Newton 점성거동이 나타나기 시작한다. 따라서, Newton 점성액체를 매개체로 설정한 Casson 모델의 가정이 실효성을 갖게 되기 때문이다.

Herschel-Bulkley 모델의 적용성

Herschel과 Bulkley²²⁾는 Ostwald-de Waele의 유동모델^{25,26)}을 확장시켜 (5)식과 같은 항복치의 항을 포함시킨 점소성 유동모델을 제안하였다. 유동거동이 Ostwald-de Waele 모델에 따르는 물질의 경우는 양변에 대수를 취하면 $\log \sigma$ 와 $\log \dot{\gamma}$ 간에 직선관계가 성립되므로 그 절편 및 기울기로부터 점소도지수 k 와 유동거동지수 m 이 용이하게 구해진다. 즉, 선형회귀분석에 의해 물질 파라메타 값들을 구함으로써 그 유동거동을 정량적으로 평가할 수 있다. 그러나 Herschel-Bulkley 모델의 경우는 항복치가 실험적으로 결정되어 있지 않는 한 선형회귀분석법의 적용은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 Physica사에서 개발된 비선형회귀분석 프로그램이 내장된 software를 사용하여 Herschel-Bulkley 모델의 적용성에 대해 검토해 보기로 한다.

Fig. 9는 30°C에서 측정된 5종의 시료의 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Herschel-Bulkley plot을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료의 유동 거동은 광범위한 $\dot{\gamma}$ 영역에서

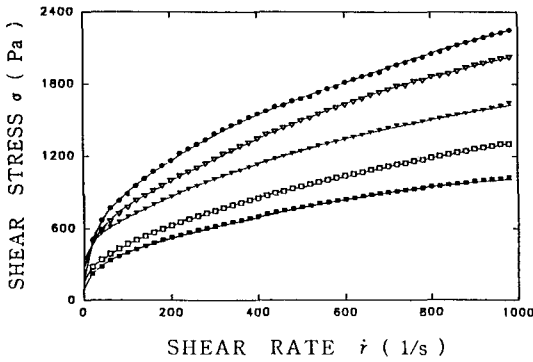


Figure 9—Herschel-Bulkley plots for five kinds of toothpastes at 30°C.
Key : ● : PERIOE, ▽ : ETIQUETTE, ▼ : MINT, □ : OBOCK, ■ : ACACIA

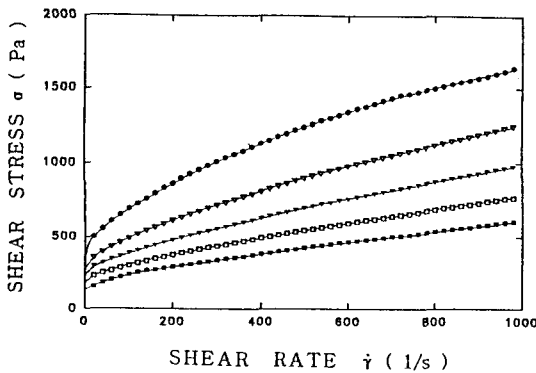


Figure 10—Herschel-Bulkley plots for MINT at five different temperatures.
Key : ● : 30°C, ▽ : 40°C, ▼ : 50°C, □ : 60°C, ■ : 70°C

Herschel-Bulkley 거동을 완벽하게 만족시키고 있다 (참고로 상관계수는 모든 시료에 있어서 $r=1.000$). Casson 모델이 낮은 $\dot{\gamma}$ 영역에서 실험치와 다소간의 편차를 나타낸 것에 비해 Herschel-Bulkley 모델은 측정된 전 $\dot{\gamma}$ 영역에서 실험치와 일치하고 있다. 한편 30°C 이하의 온도 범위에 있어서도 Herschel-Bulkley 모델은 Casson 모델보다 우월한 적용성을 가질 것으로 예상된다. 그 이유는 온도가 감소할수록 매체의 shear-thinning 특성은 강화되므로 Casson의 가정으로부터 멀어질 것이기 때문이다.

온도 변화에 따른 Herschel-Bulkley 모델의 적용성을 검토해 보기 위해 Fig. 10에 30, 40, 50, 60 및 70°C에서 측정된 MINT의 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Herschel-Bulkley plot을 실시한 결과를 나타내었다. 온도증가에 관계없이 MINT의 유동거동은 Herschel-Bulkley 거동과 완전하게 일치하고 있다. 본 논문에는 수록

하지 않았으나 이러한 경향은 다른 5종의 시료에 있어서도 동일하게 나타나고 있다. 이로부터 치약의 유동 특성은 광범위한 온도 영역에서 Herschel-Bulkley 방정식에 의해 완전하게 기술될 수 있다고 할 수 있다. 한편 70°C 이상의 고온 영역에 있어서도 Herschel-Bulkley 모델은 그 유용성이 계속될 것으로 생각된다. 왜냐하면 온도가 증가할수록 시료의 shear-thinning 특성은 약화되어 그 유동거동은 이상소성유동에 접근할 것으로 예상되나 이상소성유동은 (5)식의 $m=1$ 인 경우에 해당하는 Herschel-Bulkley 방정식의 하나의 특수형이기 때문이다.

물질 파라메타

Table I은 실험에 사용한 6종의 시료에 대해 측정된 모든 온도에서의 δ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Casson 및 Herschel-Bulkley 모델을 적용하여 구해진 각종 물질 파라메타 값들 [Casson 항복치 : $\sigma_{(Pa)}$, Casson 소성점도 : $\eta_{cp}(Pa \cdot s)$, Herschel-Bulkley 항복치 : $\sigma_{H-B}(Pa)$, 점조도 지수 : $k(Pa \cdot s^m)$, 유동거동지수 : $m(-)$ 및 상관계수 r 을 수록한 결과이다. 전절에서 검토한 바와 같이 Casson 모델은 온도가 증가할수록 적용성이 양호해지고 있는 반면에 Herschel-Bulkley 모델은 광범위한 온도 영역에서 치약의 유동특성을 완벽하게 기술할 수 있음을 확인할 수 있다.

항복치는 온도가 증가함에 따라 감소하고 있다. 그 이유는 온도가 상승되면 입자간 상호작용에 의해 형성되어 있는 3차원적 구조의 응집력이 약화되며 따라서 이 구조를 파괴 시켜 유동이 개시되는 데 요구되는 전단응력은 작아지기 때문이다. 소성점도 η_{cp} 도 온도 증가에 따라 저하되고 있다. η 는 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 에서의 물질의 점도를 나타내는 것으로서 온도가 증가할수록 외부로부터의 자극에 대응하는 내부저항력이 약화되어 시료의 유동성은 향상됨을 의미한다. 또한 점조도 지수 k 역시 온도가 증대됨에 따라 저하하고 있다.

k 는 물질의 흐르기 어려운 정도를 나타내는 파라메타로서 온도 상승에 따라 감소하는 원인은 η_{cp} 의 경우와 같다. 반면에 유동거동지수 m 은 온도가 증가함에 따라 증대되는 경향을 나타내고 있다. m 은 물질의 shear-thinning 특성의 정도를 표현하는 파라메타로서 $m \rightarrow 0$ 일수록 현저한 shear-thinning 거동을 나타내며 $m=1$ 일수록 Newton 점성거동으로 이행됨을 의미한다. 따라서 치약은 온도가 상승함에 따라 shear-thinning 특성이 약화되어 Newton 거동으로 접근함을 알 수 있으며 이것은 앞에서 고찰한 경향과 잘 부합

Table I—Material Parameters for Six Kinds of Toothpastes at all Measured Temperatures

| Sample | Temp (°C) | Casson Model | | | Herschel-Bulkley Model | | | |
|-----------|--------------|--------------------|-------------------------|-------|------------------------|-------------------------------|------------|-------|
| | | σ_c (Pa) | η_{cp} (Pa · s) | r | σ_{H-B} (Pa) | k (Pa · s ^m) | m (-) | r |
| PERIOE | 30 | 504.977 | 0.646 | 0.996 | 190.005 | 83.67 | 0.463 | 1.000 |
| | 40 | 303.922 | 0.575 | 0.997 | 128.241 | 43.51 | 0.517 | 1.000 |
| | 50 | 186.670 | 0.460 | 0.997 | 62.902 | 28.69 | 0.533 | 1.000 |
| | 60 | 109.884 | 0.365 | 0.998 | 58.736 | 13.01 | 0.596 | 1.000 |
| | 70 | 63.092 | 0.303 | 0.999 | 45.640 | 6.02 | 0.663 | 1.000 |
| ETIQUETTE | 30 | 401.970 | 0.651 | 0.998 | 292.377 | 34.96 | 0.566 | 1.000 |
| | 40 | 301.717 | 0.443 | 0.999 | 291.609 | 15.37 | 0.627 | 1.000 |
| | 50 | 223.877 | 0.403 | 1.000 | 230.897 | 10.41 | 0.659 | 1.000 |
| | 60 | 180.731 | 0.365 | 1.000 | 214.083 | 6.13 | 0.713 | 1.000 |
| | 70 | 138.025 | 0.274 | 1.000 | 171.125 | 4.01 | 0.732 | 1.000 |
| MINT | 30 | 40.5.499 | 0.429 | 0.998 | 327.503 | 28.98 | 0.552 | 1.000 |
| | 40 | 259.443 | 0.370 | 1.000 | 277.265 | 9.96 | 0.662 | 1.000 |
| | 50 | 203.699 | 0.287 | 1.000 | 240.228 | 5.57 | 0.706 | 1.000 |
| | 60 | 158.534 | 0.229 | 1.000 | 195.679 | 3.68 | 0.731 | 1.000 |
| | 70 | 117.148 | 0.189 | 1.000 | 153.385 | 2.39 | 0.758 | 1.000 |
| OBOCK | 30 | 236.652 | 0.451 | 0.998 | 144.967 | 25.21 | 0.555 | 1.000 |
| | 40 | 176.393 | 0.349 | 0.999 | 147.123 | 12.73 | 0.610 | 1.000 |
| | 50 | 131.863 | 0.272 | 1.000 | 140.940 | 5.94 | 0.676 | 1.000 |
| | 60 | 110.134 | 0.203 | 1.000 | 138.283 | 2.90 | 0.738 | 1.000 |
| | 70 | 98.249 | 0.153 | 0.999 | 136.944 | 1.39 | 0.806 | 1.000 |
| ACACIA | 30 | 199.226 | 0.362 | 0.996 | 81.487 | 33.75 | 0.485 | 1.000 |
| | 40 | 87.311 | 0.277 | 0.999 | 63.926 | 7.85 | 0.628 | 1.000 |
| | 50 | 49.240 | 0.196 | 0.999 | 45.655 | 3.53 | 0.681 | 1.000 |
| | 60 | 31.031 | 0.128 | 0.999 | 27.495 | 2.37 | 0.677 | 1.000 |
| | 70 | 20.781 | 0.065 | 0.997 | 16.133 | 1.75 | 0.636 | 0.998 |
| MEDIANN | 30 | 295.130 | 0.349 | 0.995 | 110.792 | 49.68 | 0.454 | 1.000 |
| | 40 | 173.622 | 0.283 | 0.998 | 103.416 | 19.22 | 0.536 | 1.000 |
| | 50 | 95.163 | 0.207 | 0.999 | 73.481 | 7.77 | 0.603 | 1.000 |
| | 60 | 78.191 | 0.158 | 0.999 | 61.187 | 6.23 | 0.599 | 1.000 |
| | 70 | 47.957 | 0.164 | 0.999 | 39.691 | 3.81 | 0.651 | 1.000 |

되는 결과이다.

결 론

본 논문에서는 정상전단변형하에서의 치약의 유동특성을 측정하여 유동거동에 미치는 전단속도 및 온도의 영향을 파악하였다. 그리고, 유동특성의 해석을 위한 Casson 및 Herschel-Bulkley 모델의 적용성에 대해 검토하였다. 나아가서 각종 물질 파라메타 값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 유동특성을 정량적으로 평가하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 치약은 상당한 크기의 항복치를 갖는 점소성 유체라고 간주할 수 있으나 그 유동 특성은 Bingham의 이상소성유동거동에 따르지 않는다.
2. 치약의 유동특성은 전단속도가 증가함에 따라 전단속도가 저하하는 shear-thinning 거동을 나타내나 전단속도가 큰 영역에서는 궁극적으로 Newton 점성거동에 접근한다.
3. 온도가 증가할 수록 치약의 shear-thinning 특성은 약화되며 보다 작은 전단속도 영역에서 Newton 점성거동으로 이행된다.
4. Casson 모델은 치약의 유동특성에 비교적 잘 부합되나 낮은 온도범위에서는 측정치와 다소간의 편차를

나타낸다.

5. Herschel-Bulkley 모델은 광범위한 온도 영역에서 치약의 유동거동을 완전하게 기술할 수 있다.

6. 온도가 증가함에 따라 치약의 항복치, 소성 점도 및 점조도 지수는 감소하며 반면에 유동거동지수는 증대한다.

문헌

- 1) S. Onogi and T. Matsumoto, Rheological properties of polymer solutions and melts containing suspended particles, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 45-87 (1981).
- 2) J. Mewis, Thixotropy - A general review -, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **6**, 1-20 (1979).
- 3) V.V. Jinescu, The rheology of suspensions, *Intern. Chem. Eng.*, **14**, 397-420 (1974).
- 4) B.W. Barry, *Advances in Pharmaceutical Sciences, Vol. 4*, H.S.Bean, A.H.Beckett and J.E. Carless (Eds), Academic Press, New York, pp. 1-72 (1974).
- 5) H. Schott, *Remington's Pharmaceutical Sciences*, Mack Publishing, Easton Pa., pp. 310-326 (1975).
- 6) G.M. Eccleston, Structure and rheology of cetomacrogol creams : The influence of alcohol chain length and homologue composition, *J. Pharm. Pharmacol.*, **29**, 157-162 (1977).
- 7) G.M. Eccleston, B.W. Barry and S.S. Davis, Correlation of viscoelastic functions for pharmaceutical semisolids : Comparison of creep and oscillatory tests for oil-in-water creams stabilized by mixed emulsifiers, *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1954-1961 (1973).
- 8) B.W. Barry and M.C. Meyer, Sensory assessment of spreadability of hydrophilic topical preparations, *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1349-1354 (1973).
- 9) B.W. Barry, Continuous shear viscoelastic and spreading properties of a new topical vehicle, FAPG base, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25**, 131-137 (1973).
- 10) B.W. Barry and A.J. Grace, Sensory testing of spreadability : Investigation of rheological conditions operative during application of topical preparations, *J. Pharm. Sci.*, **61**, 335-341 (1972).
- 11) M.L.De Martine and E.L. Cussler, Predicting subjective spreadability, viscosity, and stickiness, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 976-982 (1975).
- 12) B. Idson, Percutaneous absorption, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 901-924 (1975).
- 13) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Phenomenological viscoelasticity of a heterogeneous pharmaceutical semisolid, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 415-422 (1983).
- 14) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Temperature-frequency equivalence of the viscoelastic properties of anhydrous lanoline USP, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 415-422 (1983).
- 15) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Application of dynamic mechanical testing to characterize the viscoelastic properties of powder-filled semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **73**, 590-594 (1984).
- 16) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Relationship between powder surface characteristics and viscoelastic properties of powder-filled semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **74**, 3-10 (1985).
- 17) S. Ishikawa, M. Kobayashi and M. Samejima, Powder-filled semisolids : Influence of powder addition to vaseline on the rheological properties, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 1355-1361 (1989).
- 18) S. Ishikawa and M. Kobayashi, Influence of powder addition to macrogol ointment Japanese pharmacopeia on the rheological properties, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 2814-2820 (1990).
- 19) S. Ishikawa, M. Kobayashi and M. Samejima, Evaluation of the rheological properties of various kinds of carboxyvinyl polymer gels, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2118-2127 (1988).
- 20) S. Ishikawa and M. Kobayashi, Effect of powder addition to carboxyvinyl polymer hydrogel on viscoelasticity, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1897-1901 (1992).
- 21) N. Casson, *Rheology of Disperse Systems*, C.C. Mill Ed., Pergamon Press, London, pp. 84 (1959).
- 22) W.H. Herschel and R. Bulkley, Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, **26(II)**, 621-633 (1926).
- 23) J.B. Wilkinson and R.J. Moore, *Harry's Cosmeticology*, 7th ed., George Goodwin, London, pp. 608-625 (1982).
- 24) T. Mezger, *A Little Course in Rheology, Part 1 : Rotation*, Physica, Stuttgart, pp. 72-75 (1991).
- 25) W. Ostwald, Ueber die geschwindigkeit-sfunktion der viskosität disperser systeme (I), *Kolloid-Z.*, **36**, 99-117 (1925).
- 26) A.de Waele, Viscometry and plastometry, *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, **6**, 33-88 (1923).