

전단응력 하에서 에멀전 상 변이의 실시간 측정을 위한 전기 유변학적 연구

백 승 재[†] · 이 영 진 · 남 윤 성 · 김 진 한 · 김 한 곤 · 강 학 희

태평양 기술연구원 화장품연구소

Development of Real-time Monitoring Device (JELLITM chip) for Phase Inversion of Emulsions Under Shear Flow

Seung Jae Baik[†], Youngjin Lee, Yoon Sung Nam, Chin Han Kim, Han Kon Kim, and Hak Hee Kang

Cosmetics and Personal Care Research Institute, Amore Pacific R&D center, 314-1, Bora-ri, Giheung-eup, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-729, Korea

요약 본 연구는 다양한 종류의 에멀전에 전단응력을 가하며 그때 일어나는 에멀전의 상 변이를 전기, 유변학적 특성을 통해 실시간으로 측정해보는 것이다. 전기 전도도의 변화는 자체 제작한 JELLITM (Joint Electro-rheometer for Liquid-Liquid Inversion) 칩을 이용하였으며, 동시에 유변물성측정장치(rheometer)를 이용하여 유변물성의 변화를 측정하였다. JELLITM 칩과 인조 피부용 유변물성측정장치 사이에 장착하고 그 사이에 다양한 종류의 에멀전을 얇게 발라준 후, 일정한 전단응력을 주며 시간에 따른 저항과 점도 값의 변화를 측정하였다. O/W 제형의 경우 시간에 따라 저항값이 커지는 경향을 보였으며 저항값은 내부 상이 많을수록 더 급격한 변화를 나타냈다. 이때의 점도 변화를 보면, 저항값의 변화가 클수록 점도의 변화도 큼을 볼 수 있었다. 이것은 내부 상의 파괴로 인해 외부의 힘이 저항하는 힘이 약해졌기 때문이라고 예상된다. 이런 결과를 이용하여 전단응력에 의한 에멀전 상 변이 특성과 정도를 실시간, 정량적 비교할 수 있었다.

Abstract: To know what happens to the internal structure of emulsions under high shear flow is very important for cosmetic product development because it is highly relevant to the physical degradation of emulsions during the application upon the skin. Here, in order to investigate the response of emulsions against the external shear forces, we designed a new device, JELLITM (Joint Electro-rheometer for Liquid-Liquid Inversion) chip, for the measurement of electrical and rheological properties of emulsions under shear flow. By using this device, we examined the real-time changes in conductivities of oil-in-water (O/W) and water-in-oil (W/O) emulsions on the artificial skin during large deformation under shear flow. In this study, O/W and W/O emulsions having various volumes were prepared. After emulsions were homogeneously applied on the artificial skin, the electrical resistance and viscosity changes were monitored under steady shear flow. In case of O/W emulsions, the resistance increased as a function of time. The resistance showed more dramatic increase as the increase of the internal oil phase. It was also found that the viscosity change was proportional to the resistance variation. This phenomenon might be caused by decreased resisting forces against the shear flow because of the breakdown of the internal phase.

Keywords: emulsion, phase inversion, JELLITM chip, rheology

1. 서 론

O/W (oil in water, 水中油) 에멀전은 일정 수준의 전기 전도도를 가지는데, 이는 연속상을 이루는 물의 전기 전도도에 의한 것이다. 이에 반해 W/O (water in oil, 油中水) 에멀전의 경우는 연속상이 오일상이기 때문에 전기가 흐르지 않는다. 즉, 연속상의 전기 전도도에 따라 전체 에멀전의 전기 전도도가 결정되는 것이다. 일반적인 O/W

에멀전의 경우, 초기에는 어느 정도의 전기 전도도를 가지지만 외부에서 가해지는 전단응력이나 마찰력 등에 의해 내부 구조에 변형이 생길 경우 전기 전도도에 변화가 생기게 된다. 이러한 변화가 생기는 원인은 외부에서 주어지는 힘에 의해 내부 분산 입자의 상태 변화가 일어나기 때문이다. 즉, 초기에는 기름상이 계면막에 둘러싸여 불연속상을 이루고 있다가, 외부의 힘에 의해 이러한 계면막이 깨지면서 기름상이 밖으로 유출되어 전체 계의 전기적 성질에 변화를 일으키는 것이다. 이 변화는 외부에서 주어지는 힘의 크기뿐만 아니라, 내부 분산상의 크

[†] 주 저자 (e-mail: baik75@dreamwiz.com)

기 분포 및 함량, 계면막의 단단함 등에 의존하게 된다. 내부 분산상의 함량이 높고 크기가 크고 계면막이 약할수록, 그리고 외부에서 큰 힘이 주어질수록 전기적 성질이 급격히 변하게 된다. 또한, 에멀전의 상 변이는 전기 전도도 외에도 표면 장력, 삼투압, 빛 투과도 등 다른 여러 물리적 성질에도 변화를 준다.

한편, 이러한 에멀전의 상 변이를 일으키기 위해서는 외부에서 일정 수준 이상의 힘을 가해주는 방법 외에도 온도 또는 첨가제를 넣어줌으로써 에멀전 내부 상의 계면막을 파괴함으로써 가능하다. 일단 상 변이가 일어나게 되면 계면막에 의해 내부에 갇혀 있던 성분들은 연속상과 임의적으로 섞이게 되며 에멀전의 상분리가 일어나게 된다. 또한, 일정 조건이 충족할 경우, 내부상이 연속상이 되고 연속상이 내부상으로 되는 완전한 의미의 전상(phase inversion)이 일어나는 경우도 있다[1-3]. 특히, 이러한 에멀전의 상전이 현상은 화장품을 피부 위에 도포하는 과정에서 매우 중요하며, 현재까지는 에멀전에 변형이 가해지는 순간의 에멀전의 상변이 과정을 실시간으로 측정하는 방법이 개발된 바 없다.

이에, 본 연구에서는 O/W 또는 W/O 에멀전의 화장품에서 사용감에 많은 영향을 미칠 수 있는 상 변이 과정을 측정하는 방법으로, 일정한 힘을 화장품에 계속 적용하며 이때 발생하는 전기 전도도와 점도의 변화를 연속적으로 측정 가능한 전자 칩 장치를 자체적으로 개발하고 에멀전에 적용하였다.

2. 실험 장치

투명한 25 mm×75 mm×1 mm 크기의 슬라이드글라스 위에 알루미늄을 500 nm 두께로 코팅한 후, 사진식각(photolithography) 공정으로 패터닝하여 전자칩을 제조하였다. 칩의 구조는 Figure 1에 나타난 것과 같이, 전극 사이에는 10 mm의 간격이 있으며, 이 전극은 유리 칩 끝부분까지 얇은 선으로 연결되어 있다.

화장품이 피부 위에서 도포되는 것과 유사한 환경을 만들기 위해, Figure 1에 나온 것 처럼, junction tip 위에 인조가죽을 붙이고 이것을 이용하여 칩 위에서 전단 응력을 가하였다. 이렇게 전자칩과 인조가죽이 부착된 junction tip을 Figure 2에 나온 것과 같이 유변물성측정장치(rheometer)에 장착하였다. 이때, 유변물성측정장치는 RMS사의 rheometrics 800을 사용하였으며, 전압계는 FLUKE 189를 사용하여 전자 칩 양쪽 끝에 전압계를 연결하고 저항의 변화를 실시간으로 측정하였다. 실험조건은 주파수 50 Hz, strain 6×10^{-5} 로 5분간 실험을 수행하였다. 사용한 에멀전은 O/W 에멀전의 경우 연속상을 이루는 물상의 함량이 20%, 30%, 36%와 80%로 하였고,

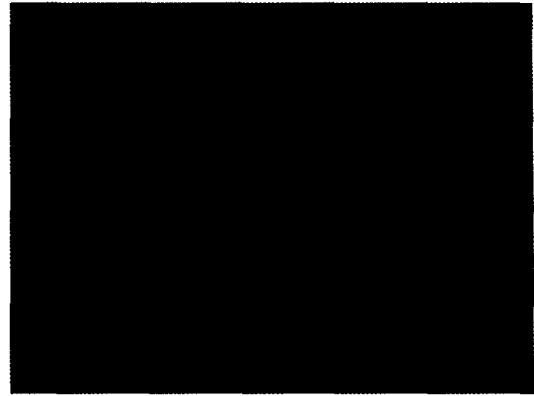


Figure 1. A photograph of JELLI™ chip (below) and a junction tip coated with (above, left) and without (above, right) the artificial skin.

W/O 에멀전의 경우 물 함량을 90%로 하였다. 대조군으로써 순수한 물을 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1. 전단응력 하에서 에멀전 조성에 따른 전도도 실험

유변물성측정장치에 Figure 2와 같이 칩과 인조가죽 팁을 장착한 후, 그 사이에 에멀전을 도포하고 전단응력을 가하며 에멀전의 저항값 측정하였다. Figure 3을 보면, O/W 제형의 경우 시간에 따른 저항값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 전단응력에 의해 계면막이 파괴되며 내부 오일상이 흘러나왔기 때문이다. 즉, 초기에는 물이 연속상을 이루며 전기를 통하게 되지만, 내부 오일상이 물과 섞이게 되면서 전도도가 감소하게 되는 것이다. 저항값 변화의 경향을 보면, 연속상을 이루는 물의 함량이 적어질수록 저항값의 증가는 커짐을 볼 수 있다. 이것은 물의 함량이 적을수록 동일한 힘을 가할 때 계면막이 보다 쉽게 파괴될 수 있다는 것을 의미하며, 그에 의한 최종 저항값도 더 커지게 되는 것이다. 한편, 물의 함량이 많은 O/W (water 80%) 제형의 경우 전단응력에 의해 저항값이 증가하기는 하지만, 그 증가량이 그리 크지 않음을 볼 수 있었다. 이것은 물 상의 양이 기름양에 비해 지배적으로 많기 때문에 전단응력에 의한 기름의 유출이 전체 전도도에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다. 반면, W/O (water 90%) 제형의 경우는 위의 경우와 반대 현상이 나타나게 된다. 즉, 초기에는 전도도가 낮은 기름이 연속상을 이루므로 전기가 흐르지 않지만, 전단응력에 의해 내부 물 상의 계면이 파괴되며 물이 흘러나오기 때문에 전기가 흐르게 되는 것이다. 또한, 전체 실험에 대한 대조군으로서 순수한 물에 대한 저항값의 변화는 Figure 3에서 보는 바와 같이 전단응력에 관계없이 항상 일정한 저

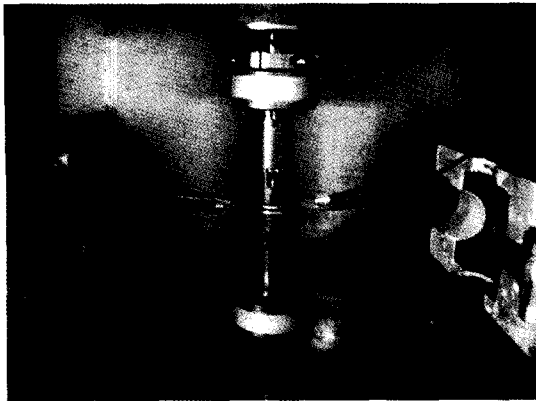


Figure 2. A photograph of a rheometer equipped with a JELLI™ chip connected to a conductiometer.

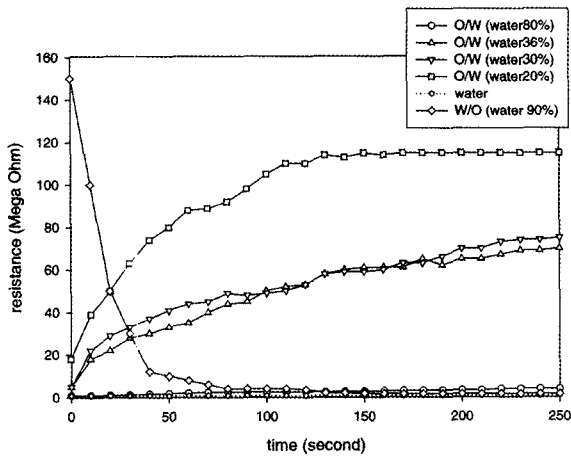


Figure 3. Resistance profiles of various cosmetic emulsions as a function of application time.

항값을 가짐을 확인하였다. 즉, 내부 분산상이 없는 전도체의 경우 전단응력이 저항값에 아무런 영향을 주지 못하는 것을 의미하는 것이다.

3.2. 전단응력 하에서 에멀전 조성에 따른 유변물성 측정

Figure 4는 각 에멀전에 전단응력을 가하며 그에 따른 점도를 측정하였다. 저항값의 변화가 큰 제형의 경우 저항값의 변화 역시 크게 나타났으며, 저항값의 변화가 작았던 O/W (water 80%)의 경우 점도값의 변화가 거의 없었다. 점도란 외부 힘에 대하여 흐름을 방해하는 성질이다. 에멀전이 자기의 형태를 유지하고 있을 경우, 이러한 견고한 내부 상은 외부 힘에 대하여 흐름을 방해하는 역할을 할 수 있다. 그러나 이러한 내부 상의 계면막에 손상이 올 경우, 이 에멀전은 더 이상 외부 힘에 대하여 흐름을 방해하기 어려워지며, 결과적으로 점도의 감소가 일어나는 것이다. 실험 결과를 보아도 전도도 값의

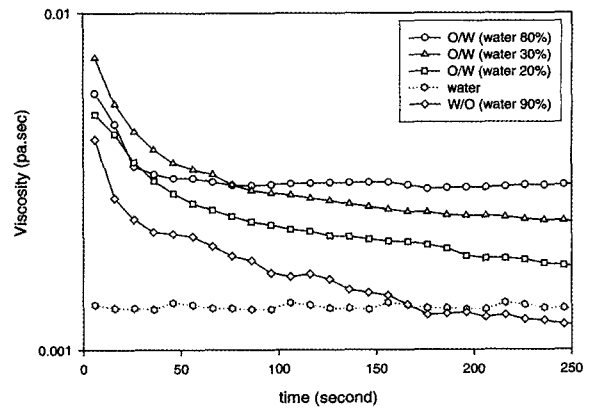


Figure 4. Viscosity profiles of various cosmetic emulsions as a function of application time.

변화가 가장 큰 경우 (즉, 에멀전 내부 상의 변화가 가장 큰 경우, O/W (water 20%)) 점도값의 변화가 가장 크게 나타났으며, 전도도 값의 변화량이 줄어들수록 점도값의 변화량도 비례하여 줄어들었다.

4. 결론 및 고찰

본 연구는 자체적으로 개발한 JELLI™ 칩과 유변물성 측정장치(rheometer)를 이용하여 여러가지 구성비의 에멀전에 전단응력을 가하며, 그에 따른 에멀전 상 변이를 전도도와 점도라는 변수를 이용하여 실시간으로 측정하는 것이었다. 실험 결과, 에멀전의 내부 상을 이루는 물질의 구성비가 많아질수록 전기 저항의 변화량이 컸으며, 저항 변화량이 큰 제형의 경우 점도의 변화 역시 크게 나타났다. 이것은 내부 상이 많을수록 에멀전의 구조가 전단응력에 더 쉽게 영향을 받을 수 있다는 것을 의미하며, 이러한 전단응력에 의해 내부 상의 계면막에 손상이 올 경우, 이 에멀전은 더 이상 외부 힘에 대하여 흐름을 방해하기 어려워지고, 결과적으로 점도의 감소가 일어나는 것이다.

본 연구를 통해 전단응력에 따른 에멀전 내부 구조의 변화를 전기 저항값의 변화와 유변물성 측정을 통해 실시간으로 분석할 수 있었다. 향후 계면활성제와 내/외상의 점도비 등을 다양하게 변화시키며 에멀전의 상 변이를 관찰해 볼 계획이며, 이러한 연구는 에멀전 안정도 분석과 화장품 사용감 측정에 많은 도움을 줄 것이다.

참고 문헌

1. R. Pal, A novel method to correlate emulsion viscosity data, *Colloids and Surfaces A.*, **137**, 275

- (1998).
2. H. M. Lee, J. W. Lee, and O. O. Park, Rheology and dynamics of water-in-oil emulsions under steady and dynamic shear flow, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 297 (1997).
 3. T. G. Mason, New fundamental concepts in emulsion rheology, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 231 (1999).