

진동전단유동장에서 점탄성 반고형 연고기제(바셀린)의 레올로지 거동

송기원[†] · 장갑식

부산대학교 공과대학 응용화학공학부
(2006년 1월 11일 접수 · 2006년 2월 1일 승인)

Rheological Behavior of Viscoelastic Semi-Solid Ointment Base (Vaseline) in Oscillatory Shear Flow Fields

Ki-Won Song[†] and Gap-Shik Chang

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 11, 2006 · Accepted February 1, 2006)

ABSTRACT – Using a Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II), the dynamic viscoelastic properties of a semi-solid ointment base (vaseline) in large amplitude oscillatory shear flow fields were measured over a temperature range of 25~45°C and the linear viscoelastic behavior in small amplitude oscillatory shear flow fields was investigated over a wide range of angular frequencies. In this article, the nonlinear viscoelastic behavior was reported from the experimentally obtained data and the effect of temperature on this behavior was discussed in detail. In addition, the angular frequency and temperature dependencies of a linear viscoelastic behavior were explained. Finally, the applicability of a time-temperature superposition principle originally developed for polymeric materials was examined using a shift factor. Main results obtained from this study can be summarized as follows : (1) At very small strain amplitude region, vaseline shows a linear viscoelastic behavior independent of the imposed deformation magnitudes. Above a critical strain amplitude ($\gamma_0=0.1\sim 0.2\%$), however, vaseline exhibits a nonlinear viscoelastic behavior ; indicating that both the storage modulus and dynamic viscosity are sharply decreased with increasing deformation magnitude. (2) In large amplitude oscillatory shear flow fields, an elastic behavior (storage modulus) has a stronger strain amplitude dependence and begins to show a nonlinear behavior at a smaller strain amplitude region than does a viscous behavior (dynamic viscosity). (3) In small amplitude oscillatory shear flow fields, the storage modulus as well as the loss modulus are continuously increased as an increase in angular frequency and an elastic nature is always superior to a viscous behavior over a wide range of angular frequencies. (4) A time-temperature superposition principle can successfully be applicable to vaseline. This finding allows us to estimate the dynamic viscoelastic behavior of vaseline over an extraordinarily extended range (11 decades) of angular frequencies inaccessible from the experimentally measured range (4 decades).

Key words – Semi-solid ointment base (vaseline), Rheological behavior, Oscillatory shear flow fields, Dynamic viscoelastic properties, Time-temperature superposition principle

반고형 제제의 일종인 연고제의 역학적 특징은 낮은 온도와 작은 크기의 외력하에서는 탄성적 특성이 강한 고체적(solid-like) 성질을 나타내는 반면에 높은 온도와 큰 크기의 외력하에서는 점성적 특성이 강한 액체적(liquid-like) 성질을 나타내는 복잡한 레올로지 거동(rheological behavior) [또는 점탄성거동(viscoelastic behavior)]을 보이고 있는 점에 있다.^{1,2)}

이러한 반고형 연고제의 레올로지 특성에 관한 연구는 그 물리화학적 안정성,^{3,4)} 관능평가,⁵⁻⁸⁾ 피부표면으로의 확산 및 피부내부로의 침투⁹⁾ 등과 관련하여 실용적으로 그 중요성이

크게 인식되고 있다. 나아가서 반고형 연고제의 레올로지 특성 파악은 기제의 조성비율, 원료의 혼합, 용기내 충전 및 제제의 제조시 또한 실제 사용시에 있어서 점조도(consistency) 또는 점탄성(viscoelasticity)과 같은 역학적 성질을 일정하게 재현시키는데 기여할 수 있다.

이와 같은 의미에서 광범위한 변형속도와 변형량 및 온도, 시간영역에서의 반고형 연고제의 유동특성 또는 점탄성적 성질 규명은 연고제의 설계, 제조 및 실제 사용 등과 직접 관련하여 대단히 중요한 연구분야임에도 불구하고 이 분야의 연구는 기피되어 온 것이 사실이다. 그 이유는 반고형 연고제의 레올로지 특성에 미치는 요인의 영향이 너무도 복잡하여 체계적인 접근이 용이하지 않기 때문이다.

과거에 반고형 제제의 레올로지 특성을 규명함에 있어서

[†]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
Tel : 051)510-2449, E-mail : kwsong@pusan.ac.kr

가장 큰 애로사항은 물질의 점도도 결정을 위한 정확한 측정방법이 확립되어 있지 못했던 점에 있다.¹⁰⁾ 기존에 주로 사용된 점도측정법은 정상전단유동(steady shear flow) 상태에서의 실험을 통해 얻어진 물질 파라미터들[정상류 점도(steady shear viscosity), 항복응력(yield stress) 등]을 시료의 레올로지 특성치로 간주하여 이들에 미치는 각종 요인(온도, 조성성분 등)의 영향을 파악하는데 그 초점이 맞추어져 있었다.¹¹⁻¹⁶⁾ 그러나 이러한 방법으로부터 얻어진 결과와 같은 관점에서 여러 가지 문제점을 내포하고 있을 뿐만 아니라 그 해석에 있어서도 많은 주의를 요구하게 된다.

즉, 정상전단유동의 경우에 있어서는 시료에 일정한 방향으로만 변형이 연속적으로 주어지게 되므로 물질의 평형상태에서의 점탄성적 특성을 평가하기 위해 필수적으로 파악되어야 하는 저장탄성율(storage modulus)이나 손실탄성율(loss modulus) [또는 동적점도(dynamic viscosity)] 등과 같은 물리량을 측정할 수 없는 단점이 있다.¹⁷⁾ 또한 정상전단유동에 의한 레올로지 특성 평가 시에는 높은 전단속도 하에서 물질구조의 파괴(structural breakdown)가 불가피하여 복잡한 구조를 갖는 물질의 순수한 레올로지 특성을 도출해 내지 못하는 경우에 직면하게 된다. 더욱이 내부구조의 파괴뿐만 아니라 시료의 전단발열(shear heating) 또는 전단열화(shear degradation)¹⁸⁾ 등으로 인하여 정상유동특성 파악이 불가능한 경우도 발생하므로 이로부터 유도된 점도도 데이터를 반고형 제제에 적용시키기에는 많은 제약이 뒤따르게 된다.

이러한 반고형 물질의 점도도에 대한 정확한 정보를 얻기 위해서는 시료 고유의 평형구조를 파괴하지 않는 유변학적 근원상태(rheological ground state)에서 실행되는 기본적인 실험이 실시되어야 한다.^{19,20)} 시료에 이러한 평형상태에 준하는 작은 크기의 변형을 부여할 수 있는 측정방법으로는 크리프 실험(creep test) 및 주기적 진동(periodic oscillation)에 의한 실험을 들 수 있으며 이들 방법은 화장품이나 연고제를 비롯한 각종 반고형 물질의 레올로지 특성 연구에 광범위하게 사용되어 왔다.^{21,22)}

초창기의 선구적 연구로서 Davis는 각종 연고기제 및 크림류에 대한 크리프 실험결과를 보고하였고^{23,24)} 이어서 주기적 진동에 의한 방법을 사용하여 바셀린 및 라놀린 등의 점탄성 특성을 조사하였다.^{25,26)} 크리프 실험의 경우 주기적 진동에 의한 실험에 비해 측정 시스템이 비교적 간단하고 장비의 가격이 상대적으로 저렴하기 때문에 1970년대 이후 주로 이용되어 왔다. 또한 크리프 측정을 통해 유도된 여러 물질 파라미터 값들로부터 선형 점탄성 이론에 따른 수학적 관계식을 사용하면 저장탄성율이나 손실탄성율(또는 동적 점도) 등과 같은 주기적 진동에 의해서만 측정할 수 있는 각

종 물리량을 계산에 의해 구할 수 있다.^{27,28)} 그러나 이는 어디까지나 수학적 관계식에 의해 간접적으로 유도된 값들이기 때문에 물질이 갖는 실제의 점탄성적 특성을 정확히 평가하기에는 한계가 있다.

제약분야에서 취급되는 물질의 레올로지 거동에 대한 연구는 1970년대 Davis²³⁻²⁶⁾와 Barry 등^{5-7,21,22)}에 의한 연구 이후 별다른 진전이 이루어지지 않았으나 1980년대에 이르러서 물질에 자극으로 작은 크기의 진폭하에서 주기적인 진동전단변형을 가하여 이에 대해 물질이 나타내는 응답특성을 파악하는 선형 동적 점탄성 거동(linear dynamic viscoelastic behavior)을 평가하기 위한 연구가 진행되었다. 그 대표적인 연구로서 Radebaugh와 Simonelli 등은 무수 라놀린^{29,30)} 및 입자충진 반고형 제제^{31,32)}의 선형 동적 점탄성에 관한 연구를 수행하였으며 Ishikawa 등에 의해 입자충진 바셀린³³⁾ 및 연고제³⁴⁾ 나아가서 고분자 하이드로 겔³⁵⁻⁴⁰⁾에 이르기까지 그 연구범위가 확장되었다.

이상과 같은 레올로지 특성 연구의 핵심은 물질의 내부구조를 파괴시키지 않을 정도의 작은 진폭의 주기적 진동전단유동장(oscillatory shear flow fields)에서 발생하는 시료의 선형 점탄성 거동을 각주파수의 변화에 대해 조사하는 것이다. 이로부터 반고형 제제의 입자응집구조 분쇄 또는 겔의 망상구조 파괴와 회복 등 물질의 내부구조를 파괴시키지 않은 평형상태에서의 반고형 연고제의 기본적 레올로지 특성을 파악할 수 있다.

본 연구의 목적은 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고형 연고기제의 레올로지 거동을 체계적으로 규명함에 있다. 이를 위해 점탄성 물질 전용의 회전형 레오메트리 시스템을 사용하여 대표적 연고기제인 바셀린에 대해 대진폭 진동전단유동장에서의 동적 점탄성적 성질을 25-45°C의 온도영역에서 측정하였다. 그리고 시료의 선형거동이 인정되는 소진폭 전단유동장에서의 동적 점탄성 거동을 광범위한 각주파수 영역에서 조사하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 저장탄성율 및 동적점도의 비선형 점탄성 거동을 보고하고 이에 미치는 온도의 영향을 고찰하였다. 그리고 선형 점탄성 거동의 각주파수 및 온도 의존성을 설명하였다. 나아가서 고분자 레올로지 연구분야에서 자주 사용되는 시간-온도 중첩원리(time-temperature superposition principle)의 적용가능성에 대해 검토하였다.

실험 방법

시료 (반고형 연고기제)

본 연구에서는 현재 국내 시판 중인 Sung-Kwang Co.의

백색 바셀린을 시료로 사용하였다. 바셀린은 대부분의 제제 또는 화장품의 연고 제형에서 가장 중요한 기본 성분으로서 연고제조시 바셀린 내부로 내상이 분산되어야 하므로 혼합이나 기계적 전단을 가하여 원하는 균질성을 얻게 된다. 따라서 바셀린의 레올로지 특성은 제조된 연고의 물성에 큰 영향을 미치며 제조공정에 있어서도 중요한 의미를 갖는다.

측정 시스템

바셀린의 동적 점탄성 측정에는 Rheometrics Inc. (USA)의 점탄성 물질 전용 레오메트리 시스템인 Dynamic Analyzer (모델명 : RDA II)를 사용하였다. RDA II는 시료에 정상전단 변형 또는 진동전단 변형을 부여하여 이때 발생하는 전단 응력을 토오크 측정치로부터 검출해 냄으로서 정상유동 특성 및 동적 점탄성을 평가하는 측정장비이다.

측정방법 및 실험조건

우선 바셀린의 동적 점탄성 거동의 선형영역을 결정하기 위하여 일정한 각주파수 ω 를 유지하면서 시간 t 에 따라 스트레인의 진폭이 $\gamma_0 = \gamma_0(t)$ 로 점차 증가하는 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단 변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하였다. 이 때 스트레인의 진폭은 $\gamma_0 = 0.03 \sim 300\%$ 의 범위에서 대수 스케일(logarithmic scale)에 따라 단계적으로 증가시켰으며 각주파수는 $\omega = 50$ rad/s로 일정하게 유지하였다.

또한 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 파악하기 위하여 일정한 크기의 스트레인 진폭 γ_0 를 유지하면서 시간 t 에 따라 각주파수가 $\omega = \omega(t)$ 로 점차 증가하는 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단 변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하였다. 이 때 각주파수는 $\omega = 0.025 \sim 100$ rad/s의 범위에서 대수 스케일에 따라 단계적으로 증가시켰으며 진동 전단 변형의 크기는 본 연구에서 사용한 바셀린의 선형 영역이 인정되는 매우 작은 크기의 스트레인 진폭을 부여하였다.

이상의 실험에서 RDA II 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $R = 25$ mm의 평행원판형(parallel plates)을 사용하였으며 측정시 두 원판 사이의 간격은 $H = 2$ mm로 일정하게 유지하였다. 측정온도는 $T = 25 \sim 45^\circ\text{C}$ 의 범위에서 5°C 간격으로 실시하였으며 바셀린은 측정 중에 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시마다 새로운 시료를 사용하였다. 또한 시료 충전에 의한 잔류 응력이 존재하지 않도록 시료가 평형 상태로 안정화되기 위한 충분한 시간(1 hr)을 부여하였고 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

계산식

RDA II에 의한 동적 점탄성은 레오메트리 시스템의 측정

부 간격에 시료를 충전시킨 후 측정부의 한 쪽 부위에 주기적 진동(동적 전단 유동)을 인가시켜 이 때 시료가 나타내는 응답(응력)으로부터 계산되며 응력은 트랜스듀서에 의한 토오크 측정치로부터 구해진다.

그리고 소진폭 전단 유동장에서의 동적 점탄성 함수들은 다음과 같은 관계식으로부터 계산되며^{19,20} 실제 계산에는 Rheometrics Inc.에서 공급된 Rhecalc Software를 사용하였다.

$$G'(\omega) = K \times [\text{Real}M'/\theta] \quad (1)$$

$$G''(\omega) = K \times [\text{Imag}M'/\theta] \quad (2)$$

$$|G^*(\omega)| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (3)$$

$$\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega \quad (4)$$

$$\eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega \quad (5)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{[\eta'(\omega)]^2 + [\eta''(\omega)]^2} = G^*(\omega)/\omega \quad (6)$$

여기서 $G'(\omega)$ 는 저장탄성율(dyn/cm²), $G''(\omega)$ 는 손실탄성율(dyn/cm²), $G^*(\omega)$ 는 복소탄성율(dyn/cm²), $\eta'(\omega)$ 는 동적점도(P), $\eta''(\omega)$ 는 out-of-phase점도(P), $\eta^*(\omega)$ 는 복소점도(P), K 는 장치정수, M 은 토오크 측정치(gf·cm), θ 는 변형각(rad), 그리고 ω 는 각주파수(rad/s)이다.

측정부의 기하학적 형상이 평행 원판계의 경우 장치 정수 K 및 스트레인 진폭 γ_0 는 다음과 같이 주어진다.

$$K = \frac{(2H/10) \times 980.7}{\pi(R/10)^4} \quad (7)$$

$$\gamma_0 = \frac{\theta R}{H} \quad (8)$$

여기서 R 은 원판의 반경(mm), H 는 두 원판사이의 간격(mm), 그리고 θ 는 변형각(rad)이다.

결과 및 고찰

동적 점탄성의 변형량 및 온도 의존성

Figure 1 및 Figure 2는 각각 각주파수를 $\omega = 50$ rad/s로 일정하게 유지한 상태에서 스트레인 진폭 증가에 따른 바셀린의 저장탄성율 $G'(T, \gamma_0)$ 및 동적점도 $\eta(T, \gamma_0)$ 의 변화를 $T = 25 \sim 45^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 나타낸 것이다.

우선 Figure 1으로부터 저장탄성율은 온도가 증가함에 따라 스트레인의 전영역에서 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 매우 작은 크기의 스트레인 범위에서의 저장탄성율은 스트레인의 크기에 무관하게 일정한 값을 갖는 선형성을 나타

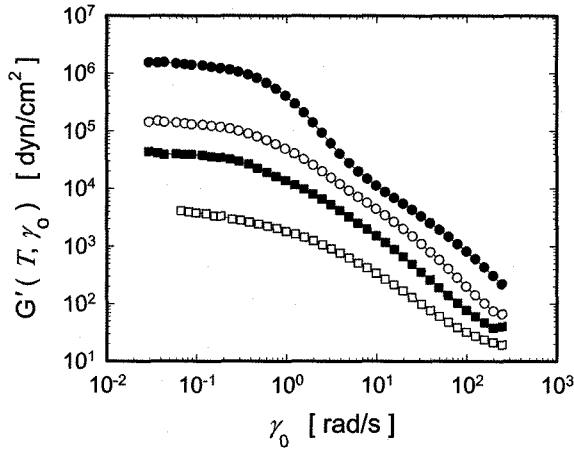


Figure 1—Strain dependence of storage modulus for vaseline at various temperatures. Key : ●; 25°C, ○; 35°C, ■; 40°C, □; 45°C.

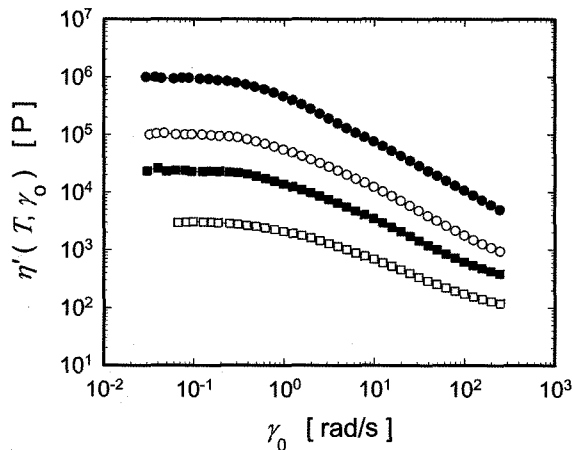


Figure 2—Strain dependence of dynamic viscosity for vaseline at various temperatures. Key : ●; 25°C, ○; 35°C, ■; 40°C, □; 45°C.

내고 있다. 그러나 스트레인의 진폭이 약 0.1% 이상의 영역에서는 변형량 증가에 따라 저장탄성율이 급격히 감소하는 비선형 거동이 발생하고 있다. 그리고 이러한 경향은 측정된 모든 온도에 있어서 동일하게 관찰되고 있다.

한편 Figure 2로부터 동적점도 역시 온도가 증가함에 따라 스트레인의 전영역에서 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 매우 작은 크기의 스트레인 범위에서의 동적 점도는 저장탄성율의 경우(Figure 1)와 마찬가지로 스트레인의 크기에 관계없이 일정한 값을 갖는 선형성을 유지하고 있다. 그러나 스트레인 진폭이 약 0.2% 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 동적 점도가 감소하는 비선형 거동이 발생한다. 단지 그 거동은 저장탄성율의 경우에 비해서는 상대적으로 완만하게 감소하고 있다. 그리고 이러한 경향은 측정된 모든 온도에 있어서 동일하게 관찰되고 있다.

이상의 결과로부터 바셀린의 동적 점탄성은 극히 작은 크기의 미소 변형하에서는 변형의 크기에 무관한 선형 거동을 나타내지만 어느 임계 변형량 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 저장탄성율 및 동적점도가 급격히 감소하는 비선형 거동이 발생한다고 할 수 있다. 그리고 대변형하에서의 비선형 거동은 탄성적 거동(저장탄성율)이 점성적 거동(동적점도)에 비해 더욱 현저한 변형량 의존성을 나타내며 또한 보다 작은 스트레인 영역에서 비선형 거동이 발생하기 시작한다.

이상과 같은 대진폭 전단변형하에서 나타나는 바셀린의 비선형 점탄성 거동은 시료에 부여되는 외부자극에 대응하는 물질 내부구조의 파괴와 생성으로 설명할 수 있다. 즉 변형의 크기가 매우 작은 경우에는 내부구조의 입자간 또는 분자간 파괴속도와 생성속도는 균형을 이루고 있기 때문에 변형에 대한 동적 점탄성적 거동은 선형성을 유지하게 되며 이로부터 저장탄성율 또는 동적점도가 일정한 값을 나타내는 결과가 얻어진다. 그러나 변형량의 크기가 증가할수록 내부구조의 파괴속도는 급격히 증대되는 반면 구조가 생성될 기회는 상대적으로 말살 또는 크게 감소되므로 결과적으로 저장탄성율 또는 동적점도가 급격히 저하하는 비선형 점탄성 거동이 발생하게 된다.

또한 앞서서도 서술한 바와 같이 저장탄성율 및 동적점도는 온도가 증가함에 따라 스트레인의 전 영역에서 감소하고 있는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 바셀린은 미결정의 고체 탄화수소가 액체 탄화수소 중에 분산되어 있는 반고형 상태의 겔을 형성하고 있다.⁴¹⁾ 이러한 겔은 3차원적 망상구조(three-dimensional network structure)를 갖고 있어 실온 정도의 온도범위에서는 액체 탄화수소를 포위하여 유동의 발생을 억제시킨다.⁴²⁾ 그러나 온도가 증가할수록 바셀린 내부에 존재하여 3차원 망상구조를 유지하는 입자들 간의 응집력은 약화되며⁴³⁾ 이는 변형량 증가에 따른 영향과 마찬가지로 바셀린의 망상구조를 파괴하게 된다. 즉 온도가 증가함에 따라 외부로부터의 자극에 대한 내부 저항력이 약화되어 시료에 부여되는 변형에 따른 유동이 용이하게 발생하게 되며 이는 결과적으로 저장탄성율 및 동적점도의 감소를 초래하게 된다.

선형 점탄성의 각주파수 및 온도 의존성

Figure 3 및 Figure 4는 각각 선형성을 인정할 수 있는 매우 작은 크기의 스트레인 진폭을 부여하였을 경우 각주파수 ω에 따른 바셀린의 저장탄성율 G'(ω) 및 손실탄성율 G''(ω)의 변화를 T=25~45°C의 온도 범위에서 나타낸 것이다.

각주파수가 증가할수록 저장탄성율과 손실탄성율은 양자

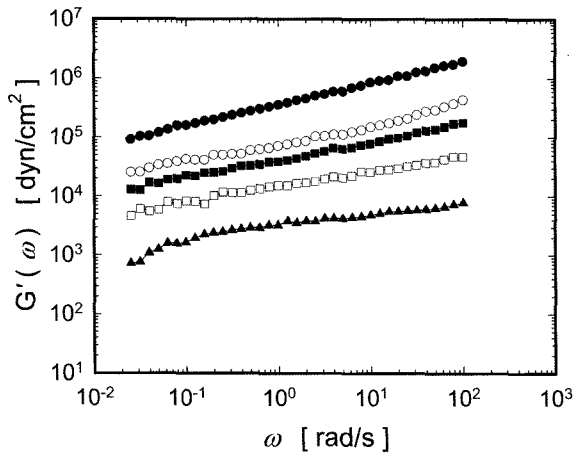


Figure 3—Frequency dependence of storage modulus for vaseline at various temperatures.

Key : ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C.

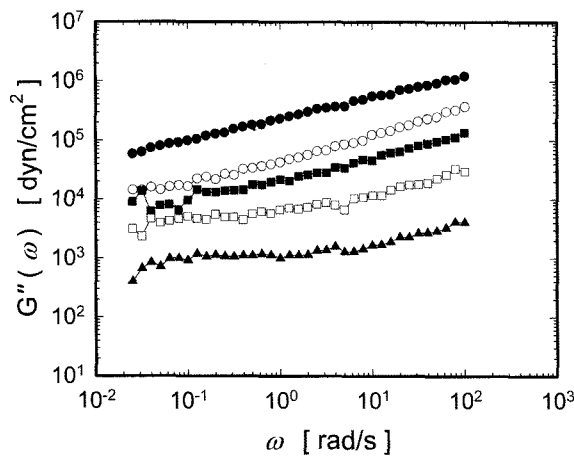


Figure 4—Frequency dependence of loss modulus for vaseline at various temperatures.

Key : ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C.

모두 점차로 증가하고 있으며 측정된 전 각주파수 범위에서 저장탄성율이 손실탄성율에 비해 큰 값을 나타내고 있다. 저장탄성율은 외부로부터 부여된 에너지가 물질내부의 분자쇄 내에 저장(storage)되는 정도에 비례하며 손실탄성율은 열로 소산(dissipation)되는 정도에 비례하므로 저장탄성율은 탄성적 성질, 손실탄성율은 점성적 성질을 각각 나타내는 물리량이 된다. 따라서 본 연구에서 사용한 바셀린은 측정된 전 각주파수 범위에서 점성적 성질에 비해 탄성적 성질이 보다 우세함을 알 수 있으며 이러한 경향은 측정된 온도 범위 $T=25\sim 45^\circ\text{C}$ 에서 동일하게 나타나고 있다.

각주파수가 증가할수록 바셀린의 탄성적 성질이 증가하는 결과는 복잡한 구조를 갖는 반고형 상태의 식품, 의약품, 화장품 등의 물질에 있어서 자주 관찰되는 경향으로서⁴⁴⁾ 그 이

유는 물질이 가해진 변형에 대해 평형 상태로 완전히 완화되기 전에 계속적인 변형을 외부로부터 받게 되어 잔류변형에 대한 에너지를 저장하기 때문에 나타나는 탄성효과로 설명할 수 있다.

또한 온도가 증가함에 따라 바셀린의 저장탄성을 및 손실탄성율이 감소하는 현상은 온도 증가에 따른 분자간 활성화 사슬(active chain)의 소실에 따른 결과로 설명할 수 있다.⁴⁵⁾ 즉 변형에 대한 응력은 분자간 활성화 사슬에 의해 탄성적으로 유지되며 이때 점탄성은 온도에 비례하게 된다. 그런데 온도가 증가할수록 사슬간 결합(junction)이 파괴되어 물질에 탄성을 유지하게 하는 활성화 사슬의 수는 급격히 감소하게 되어 그 결과 동적 점탄성적 성질의 저하를 초래하게 된다. 나아가서 졸-겔 전이온도 이상의 온도영역에서는 사슬간 결합은 완전히 소멸되어 바셀린은 탄성적 성질을 전혀 보유하지 못한 단순 점성액체의 상태로 전환될 것으로 예상된다.

시간-온도 중첩원리의 적용성

일반적으로 점탄성 물질의 레올로지 특성은 측정의 시간 스케일 및 온도에 크게 영향을 받는다. 이러한 점탄성 물질의 시간 및 온도 의존성에 대한 연구는 주로 고무와 고분자 물리학 분야에서 많이 진행되어 왔으며 이로부터 확립된 시간-온도 중첩 원리(Time-Temperature Superposition Principle)⁴⁶⁾는 오늘날 점탄성 고분자 물질의 레올로지 특성을 파악하기 위한 가장 중요한 방법들 중의 하나로 인정되고 있다.

시간-온도 중첩원리는 다양한 온도에서 측정된 각주파수에 따른 동적 점탄성의 변화를 하나의 온도영역으로 중첩시킴으로서 기계적 측정장비로는 접근할 수 없는 매우 넓은 각주파수 영역에까지 확장되어 물질의 점탄성을 예측할 수 있다는 점에서 대단히 유용하다. 비록 이 원리는 기원상 경험적 관계식이지만 Ferry⁴⁶⁾에 의해 고분자 물질에 대해 성공을 거둔 이후 여러 연구자들에 의해 고분자 물질 이외의 물질 계에까지 그 적용성이 검토되어 왔다.^{47,48)}

시간-온도 중첩원리는 여러 온도 범위에서 측정된 각주파수에 대한 동적 점탄성의 특성을 기준 온도 T_0 에서의 결과와 하나의 연속적인 곡선(master curve)을 형성하기 위하여 각 온도에서 각주파수를 수평축에 따라 수평이동시킴으로서 적용할 수 있다. 즉 온도의 변화에 따른 점탄성 곡선의 분포는 함수의 모양변화를 수반하지 않고 수평이동하게 된다. 이러한 점탄성 곡선의 이동은 이동인자(shift factor)에 의하여 정량적으로 이루어지며 이때 이동인자 a_T 는 다음과 같이 정의된다.

$$a_T = \frac{\omega(T_0)}{\omega(T)} = \frac{t(T)}{t(T_0)} \quad (9)$$

여기서 $\omega(T)$ 는 측정온도 T 에서의 각주파수, $\omega(T_0)$ 는 기준온도(reference temperature) T_0 에서의 각주파수, $t(T)$ 는 측정온도 T 에서 특정응답에 도달하기까지의 경과시간, $t(T_0)$ 는 기준온도 T_0 에서 동일한 응답에 도달하기까지의 경과 시간이다.

일반적으로 고분자 물질의 경우 측정온도가 유리전이온도(glass transition temperature) T_g 부근에서의 이동인자는 다음과 같이 정의되는 WLF(Williams-Landel-Ferry)관계식에 의하여 구해진다.⁴⁶⁾

$$\ln(a_T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (10)$$

여기서 기준온도 T_0 는 T_g 로 정해지며 C_1 과 C_2 는 각각 상수이다.

Figure 5 및 Figure 6은 각각 시간-온도 중첩원리를 적용

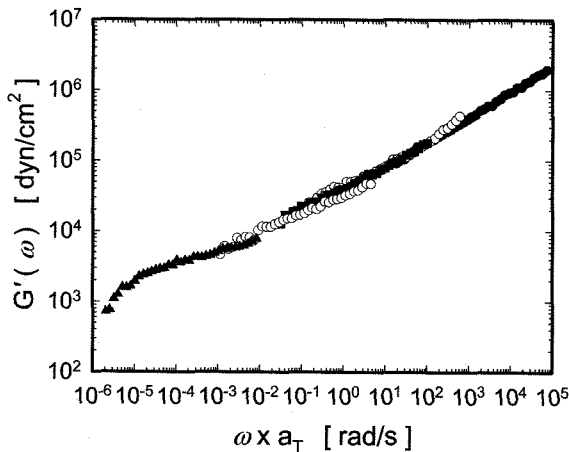


Figure 5—Master curve of storage modulus for vaseline ($T_0=35^\circ\text{C}$).
Key : ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C.

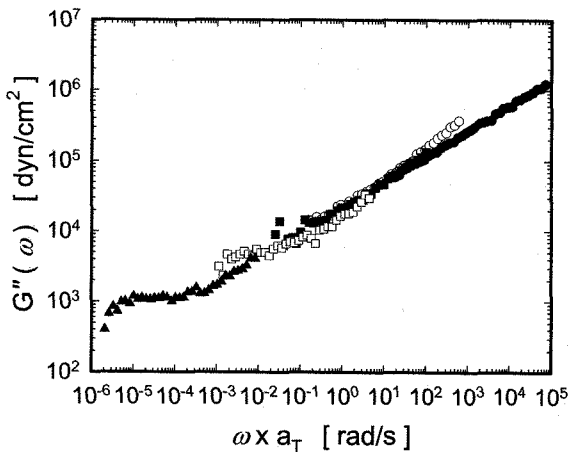


Figure 6—Master curve of loss modulus for vaseline ($T_0=35^\circ\text{C}$).
Key : ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C.

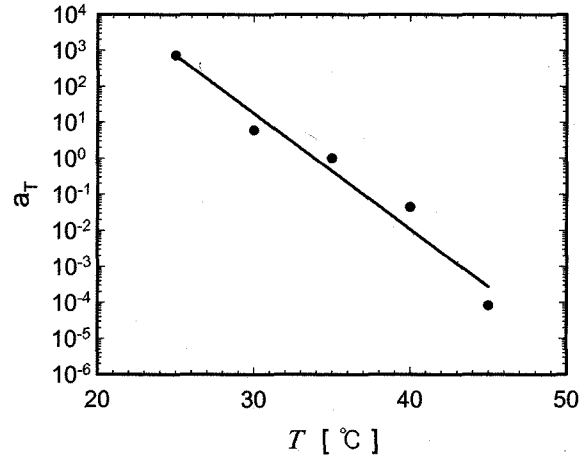


Figure 7—Shift factor vs. temperature for vaseline.

시킨 바셀린의 저장탄성을 및 손실탄성을의 중첩곡선을 도시한 것이다. 본 연구에서는 기준온도를 각 측정온도의 중간 영역에 위치한 $T_0=35^\circ\text{C}$ 로 결정하고 T_0 보다 낮은 온도 영역은 오른쪽으로 높은 온도 영역은 왼쪽으로 수평이동시켰다. 그 결과 바셀린의 경우에도 시간-온도 중첩원리를 적용할 수 있음을 알 수 있고 실제 측정된 각주파수 영역인 $\omega=10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/s}$ 의 4 decades 범위로부터 $\omega=10^{-6} \sim 10^5 \text{ rad/s}$ 까지 무려 11 decades 범위까지 확장된 영역에서의 동적 점탄성 거동을 확인할 수 있다.

이상에서 얻어진 결과의 중요성은 다음과 같이 정리할 수 있다. 우선 매우 낮은 각주파수 영역에서의 동적 점탄성으로부터 물질의 저장안정성을 예측할 수 있다. 또한 원료의 혼합, 충전 등 대부분의 제조 과정 중에 발생하는 전단속도가 약 $10^3 \sim 10^4 \text{ 1/s}$ 범위라는 점을 감안할 때 매우 높은 각주파수 영역에서의 동적 점탄성은 큰 변형이 부여되는 제조 공정의 동적 점탄성을 예측할 수 있다는 점에서 그 의의가 크다. 나아가서 확장된 전 각주파수 영역에서 저장탄성이 손실탄성에 비해 보다 큰 값을 나타내는 결과로부터 바셀린은 겔과 유사한(gel-like) 점탄성 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다.

끝으로 Figure 7은 이동인자 a_T 의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 고분자 물질의 경우와 마찬가지로 이동인자와 온도 간에는 상관계수가 0.95 이상으로 선형성이 잘 성립하고 있으며 온도가 증가함에 따라 이동인자의 값은 감소함을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있

는 반고형 연고기제의 레올로지 거동을 체계적으로 규명하기 위해 점탄성 물질 전용의 회전형 레오메트리 시스템 [Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II)]을 사용하여 대표적 연고기제인 바셀린에 대해 대진폭 진동전단유동장에서의 동적 점탄성적 성질을 25~45°C의 온도 영역에서 측정하였다. 그리고 시료의 선형거동이 인정되는 소진폭 전단유동장에서의 동적 점탄성 거동을 광범위한 각주파수 영역에서 조사하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 저장탄성을 및 동적점도의 비선형 점탄성 거동을 보고하고 이에 미치는 온도의 영향을 고찰하였다. 그리고 선형 점탄성 거동의 각주파수 및 온도 의존성을 설명하였다. 나아가서 고분자 레올로지 연구 분야에서 자주 사용되는 시간-온도 중첩원리의 적용가능성에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 바셀린의 동적 점탄성은 극히 작은 크기의 미소변형하에서는 변형의 크기에 무관한 선형거동을 나타낸다. 그러나 임계 변형량 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 저장탄성을 및 동적점도가 급격히 감소하는 비선형 거동이 발생한다.

2. 대진폭 전단변형하에서의 비선형 거동은 탄성적 거동(저장탄성을)이 점성적 거동(동적점도)에 비해 더욱 현저한 변형량 의존성을 나타내며 또한 보다 작은 크기의 스트레인 영역에서 비선형 거동이 발생하기 시작한다.

3. 선형 점탄성의 경우 바셀린의 저장탄성을 및 손실탄성을 양자 모두 각주파수가 증가할수록 점차로 증가하며 또한 광범위한 각주파수 영역에서 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 더욱 우세하게 나타난다.

4. 시간-온도 중첩원리는 바셀린에 대해서도 적용가능하며 이로부터 실제 측정된 각주파수 범위에 비해 월등하게 확장된 영역에서의 동적 점탄성 거동을 파악할 수 있다. 또한 이 동인자와 온도 간에는 선형성이 성립하며 이동인자는 온도 증가에 따라 감소한다.

감사의 말씀

본 논문은 2002학년도 부산대학교 교수 해외장기파견근무(파견기관 : 코넬대학, 파견기간 : 2003. 01.~2004. 01.)를 통해 얻어진 연구결과의 일부를 정리한 것으로서 해외파견근무의 기회를 제공해 주신 대학당국에 감사의 뜻을 전합니다. 그리고 쾌적한 연구환경을 제공해 주신 코넬대학의 Prof. M.A. Rao(Department of Food Science & Technology, New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, NY)에게 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참고 문헌

- 1) J.H. Kim, K.W. Song, J.O. Lee and C.H. Lee, Studies on the flow properties of semi-solid dosage forms (I) : Steady shear flow behavior of toothpastes, *J. Korean Pharm. Sci.*, **25**, 213-221 (1995).
- 2) J.H. Kim, K.W. Song, G.S. Chang, J.O. Lee and C.H. Lee, Studies on the flow properties of semi-solid dosage forms (II) : Temperature-dependent flow behavior of vaseline, *J. Pharm. Soc. Korea*, **41**, 38-47 (1997).
- 3) G.M. Eccleston, Structure and rheology of cetomacrogol cream : The influence of alcohol chain length and homologue composition, *J. Pharm. Pharmacol.*, **29**, 157-162 (1977).
- 4) 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).
- 5) B.W. Barry and M.C. Meyer, Sensory assessment of spreadability of hydrophilic topical preparations, *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1349-1354 (1973).
- 6) B.W. Barry, Continuous shear viscoelastic and spreading properties of a new topical vehicle, FAPG base, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25**, 131-137 (1973).
- 7) 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).
- 8) M.L. De Martine and E.L. Cussler, Predicting subjective spreadability, viscosity and stickiness, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 976-982 (1975).
- 9) B. Idson, Percutaneous absorption, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 901-924 (1975).
- 10) 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).
- 11) J.C. Boylan, Rheological study of selected pharmaceutical semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 710-715 (1966).
- 12) R.C.C. Fu and D.M. Lidgate, Characterization of the shear sensitivity property of petrolatum, *J. Pharm. Sci.*, **74**, 290-294 (1985).
- 13) M.D. Planas, F.G. Rodriguez, R.B. Maximinno and J.V.H. Dominguez, Thixotropic behavior of a microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose gel, *J. Pharm. Sci.*, **77**, 799-801 (1988).
- 14) G.B. Thurston and A. Martin, Rheology of pharmaceutical system : Oscillatory and steady shear of non-Newtonian viscoelastic liquids, *J. Pharm. Sci.*, **67**, 1499-1506 (1978).
- 15) J. Ceulemans, L.V. Santvliet and A. Ludwig, Evaluation of continuous shear and creep rheometry in the physical characterisation of ointments, *Int. J. Pharm.*, **176**, 187-202 (1999).

- 16) C. Viseras, G.H. Meeten and A. Lopez-Galindo, Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions : The influence of shear history on floc structure, *Int. J. Pharm.*, **182**, 7-20 (1999).
- 17) D.Q.M. Craig and F.A. Johnson, Pharmaceutical applications of dynamic mechanical thermal analysis, *Thermochim. Acta*, **248**, 97-115 (1995).
- 18) H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 12-15 (1989).
- 19) K.S. Anseth, C.N. Bowman and L. Brannon-Peppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, **17**, 1647-1657 (1996).
- 20) D.S. Jones, Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance, *Int. J. Pharm.*, **179**, 167-178 (1999).
- 21) B.W. Barry and M.C. Meyer, The rheological properties of carbopol gels (I) : Continuous shear and creep properties of carbopol gels, *Int. J. Pharm.*, **2**, 1-25 (1979).
- 22) B.W. Barry and M.C. Meyer, The rheological properties of carbopol gels (II) : Oscillatory properties of carbopol gels, *Int. J. Pharm.*, **2**, 27-40 (1979).
- 23) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids I : Ointment bases, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 412-418 (1969).
- 24) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids II : Creams, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 418-421 (1969).
- 25) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids III : Nondestructive oscillatory testing, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1351-1355 (1971).
- 26) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids IV : Destructive oscillatory testing, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1356-1360 (1971).
- 27) N.W. Tschoegl, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 69-156 (1989).
- 28) C.W. Macosko, *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers, New York, U.S.A., pp. 109-133 (1994).
- 29) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Phenomenological viscoelasticity of a heterogeneous pharmaceutical semisolid, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 415-422 (1983).
- 30) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Temperature-frequency equivalence of the viscoelastic properties of anhydrous lanolin USP, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 422-425 (1983).
- 31) 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).
- 32) 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).
- 33) 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).
- 34) 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).
- 35) 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).
- 36) S. Ishikawa and M. Kobayashi, Effect of the powder addition to carboxyvinyl polymer hydrogel on viscoelasticity, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1897-1901 (1992).
- 37) L. Bromberg, M. Temchenko, V. Alakhov and T.A. Hatton, Bioadhesive properties and rheology of polyether-modified poly(acrylic acid) hydrogels, *Int. J. Pharm.*, **282**, 45-60 (2004).
- 38) G. Bonacucina, S. Martelli and G.F. Palmieri, Rheological, mucoadhesive and release properties of carbopol gels in hydrophilic cosolvents, *Int. J. Pharm.*, **282**, 115-130 (2004).
- 39) V.S. Rudraraju and C.M. Wyandt, Rheological characterization of microcrystalline cellulose/sodium-carboxymethyl cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer (part I), *Int. J. Pharm.*, **292**, 53-61 (2005).
- 40) V.S. Rudraraju and C.M. Wyandt, Rheology of microcrystalline cellulose and sodium carboxymethyl cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer (part II), *Int. J. Pharm.*, **292**, 63-73 (2005).
- 41) B.F. Birdwell and F.W. Jessen, Crystallization of petroleum waxes, *Nature*, **209**, 366-368 (1966).
- 42) B.W. Barry and A.J. Grace, Structural, rheological and textural properties of soft paraffins, *J. Texture Studies*, **2**, 259-279 (1971).
- 43) L.E. Pena, B.L. Lee and J.F. Stearns, Structural rheology of a model ointment, *Pharm. Res.*, **11**, 875-881 (1994).
- 44) K.W. Song and G.S. Chang, Steady shear flow and dynamic viscoelastic properties of semi-solid food materials, *Korean J. Rheol.*, **11**, 143-152 (1999).
- 45) F. Tanaka and S.F. Edwards, Viscoelastic properties of physically crosslinked networks (part II) : Dynamic mechanical moduli, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **43**, 273-288 (1992).
- 46) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons., New York, U.S.A., pp. 264-320 (1980).
- 47) E.M. Woo, Time-temperature viscoelastic behavior of an interlaminar-toughened epoxy composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1683-1692 (1993).
- 48) N. Kao, S.N. Bhattacharya, R. Shanks and I.H. Coopes, The effect of temperature on the viscoelastic properties of model and industrial dispersions, *J. Rheol.*, **42**, 493-506 (1998).