

폴리아크릴아마이드를 함유한 에멀전의 유변학적 거동

조완구[†] · 김송이*

[†]전주대학교 대체의학대학 기초의과학과

*LG 생활건강기술원 화장품연구소

(2010년 3월 31일 접수 ; 2010년 6월 22일 채택)

Rheological Behaviour of Emulsions Containing Polyacrylamide

Wan-Goo Cho[†] · Song-E Kim*

[†]College of Alternative Medicine, Jeonju University,
Hyoja-Dong, Wansan-Gu, Jeonju, 560-759, Korea

*Household & Health Care R&D Center, LG H&H Ltd,
Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received March 31, 2010 ; Accepted June 22, 2010)

Abstract : We have investigated the rheological behaviours of emulsions containing polymers. The polymers used in this study were polyacrylamide and carboxy vinyl polymer. The emulsion with polyacrylamide shows better prior preference than that with carboxy vinyl polymer on the skin texture. In the toxicity test, such as, LLNA cell toxicity, skin organ culture and human patch test, polyacrylamide was the appropriate materials for the cosmetics. The viscosity of polyacrylamide shows maximum value in neutral pH and good stability against temperature. The decreasing effect of viscosity against salt was not good enough but showed a better result than that of carboxy vinyl polymer. Two times the amount of polyacrylamide should be used for the formation of a similar viscosity of carboxy vinyl polymer. Yield value of polyacrylamide was low and the effect for the stabilizing emulsions was also low.

Keywords : polyacrylamide, rheology, emulsion, cosmetics, skin texture

1. 서론

에멀전은 화장품, 식품, 생활용품 등 다양한 제품의 기제로 광범위하게 사용되며 이들 물질들의 유변학적 성질을 조절하기 위하여 다양한 점도 조절제가 사용되고 있다[1]. 점도 조절제

는 제품의 품질과 직결되는 중요한 인자의 하나인 점도와 관련이 있으며 유화 안정성 등을 통해 제품의 안정성에도 직접적인 영향을 미친다. 또한 매끄러움, 발림성 등의 사용감, 제품 투명도의 유지, 발수성, 유효물질의 송달에도 중대한 영향을 미친다[2-5]. 점도 조절 물질은 식물, 동물 또는 미생물에서 유래의 검류, 셀룰로오스 등과 합성고분자, 무기 점증제 등이 사용되고 있다[6,7].

[†]주저자 (E-mail: wgcho@jj.ac.kr)

에멀전에는 다양한 점도 조절제가 사용되는데 그중에서 합성 고분자의 일종으로 화장품 등의 인체용품에 널리 사용되고 있는 Carbopol® (Carboxy vinyl polymer, 카르복시 비닐 폴리머)은 높은 점증력, 재현성 있는 점도 형성능력, 온도 안정성 및 유화 안정화능력, 사용상의 편리성 등 많은 장점을 가지고 있어 널리 사용되고 있다 그러나 Carbopol® 은 염류에 대한 점증 능력이 현저히 떨어지거나 pH에 따른 점도 변화 등의 성질을 보이기도 하며 피부 사용 시 끈적임 현상을 보이기도 한다[8].

최근 Carbopol®과 유사한 점증 효과를 보이는 합성 고분자로 폴리아크릴아마이드가 사용되고 있는데 이는 모노머인 아크릴아마이드를 과산화물을 개시제로 사용한 라디칼 유화 중합으로 제조된다. 폴리아크릴아마이드에 의한 점증은 카보닐기와 아마이드의 질소사이의 강한 dipole에 의해 고분자 간 또는 물과 같은 극성 용매와의 매우 강한 수소결합에 기인한다.

폴리아크릴아마이드의 점도 및 pH의 관계에 있어서 폴리아크릴아마이드 수용액의 점도는 pH에 민감하다고 알려져 있으며 가수분해에 의해 점도의 차이가 생긴다. 3% 정도 가수분해되어 있는 경우 점도는 7 cp (pH 3)에서 21 cp (pH 7)까지 변화하므로 pH의 조절이 매우 중요하다고 할 수 있다[9-11]. 이상에서 알아본 폴리아크릴아마이드의 일반적인 성질을 카르복시 비닐 폴리머와 비교 해보면 Table 1과 같다.

본 논문에서는 폴리아크릴아마이드의 에멀전에서의 유변학적 거동과 에멀전의 안정성에 미치는 영향 및 피부에 적용할 때의 안전성에 관하여 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

사용된 시료는 Table 2에 나타난 것과 같은 화장품용 등급의 원료를 사용하였다. 증류수는 Milli Q(Millipore Co., Milford, MA, USA) 장치를 통과시킨 것을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 피부 안전성 시험

원료 자체를 이용하여 모노머 함량분석, 세포독성, 알러지 테스트(LLNA) 및 skin organ culture를 하였으며 카르복시 비닐 폴리머를 대조군으로 하여 에멀전에서의 첩포 실험으로 안전성을 검증하였다.

2.2.2. 점도 측정

농도에 따른 점도 형성능력 및 pH, salt에 의한 점도 변화를 측정하였다. 폴리머를 농도별로 물에 분산시킨 후 점도계(Brookfield, LVT)로 spindle number 4, 30 rpm, 1분의 조건에서 측정된 값을 읽은 후 cp로 환산하였다.

2.2.3. 폴리머 수용액의 시간 및 일광에서의 안정성 시험

일광조사에 따른 점도 변화 및 항온조, cycling chamber에서 보관 중의 점도 변화와 온도에 따른 점도변화를 레오미터(Paar Physica, USD 200, Germany)로 측정하였다.

Table 1. Characteristics of Polyacrylamide and Carboxy Vinyl Polymer

	Polyacrylamide	Carboxyvinyl polymer
Chemical structure	(CH ₂ CH) CO NH ₂	(CH ₂ CH) CO OH
Thickening mechanism	Inter- & intramolecular H-bonding	Neutralization에 의한 반발력 H-bonding
Rheological property	Pseudoplastic (yield value)	Pseudoplastic (yield value)
Distinctive feature	No need for neutralization	Excellent growing viscosity Good stabilizing emulsion

Table 2. Materials for Experiments

INCI name	Commercial name	Maker	A(wt.%)	B(wt.%)
Liquid paraffin	Lily 70	Kukdong Oil & Chem.(Korea)	5.0	5.0
Glyceryl stearate and PEG 100 stearate	Arlacel 165	Uniqema(Netherlands)	1.0	1.0
Squalane	Pripure 3759	Croda(UK)	2.0	2.0
Dimethicone	D.C. Silicone 6cs	Dow Corning(USA)	0.3	0.3
Cetearyl isononoate	Cetiol SN-1	Cognis(Germany)	5.0	5.0
Cetearyl alcohol	Lanett O	Cognis(Germany)	1.0	1.0
Behenyl alcohol	Behenyn 70	Koku Alcohol(Japan)	0.5	0.5
Methyl Paraben	Methyl Paraben	Nipa(Japan)	0.25	0.25
Propyl Paraben	Propyl Paraben	Nipa(Japan)	0.1	0.1
PEG 40 stearate	Myrj 52	Uniqema(Netherlands)	1.2	1.2
Sorbitan stearate	Arlacel 60	Uniqema(Netherlands)	0.5	0.5
D. I. Water	Water		72.53	72.53
Imidazolidinyl urea	Germall 115	Sutton Lab(USA)	0.3	0.3
Polyacrylamide	Creazel EZ PFC	C.I.T.(France)	-	q.s.
Carboxy vinyl polymer	Carbopol 941	BF Goodrich(USA)	q.s.	-
Glycerin	ELOGLYN R980	LG H&H(Korea)	5.0	5.0
Dipropylene glycol	DPG FC	Asahi Glass(Japan)	5.0	5.0
Trisodium EDTA	EDTA-3Na	AKZO(Netherlands)	0.02	0.02
Triethanolamine	TEA	Koreacatalyst(Korea)	q.s.	-

2.2.4. 흐름 특성 측정

물에 분산시킨 폴리아크릴아마이드(1 %, 2900 cp)와 카르복시 비닐 폴리머(0.25 %, TEA 중화, 2400 cp)를 레오미터를 이용하여, flow curve 및 temperature sweep을 실시하였다. Flow curve 측정 방법은 다음과 같다. 각 시료를 플레이트에 올려놓고 측정거리까지 플레이트를 이동시켜 30초간 기다린 후 측정을 시작하였다. Shear stress를 0.1~100 Pa 까지 변화시키면서 shear rate 및 점도 변화를 측정하였다.

2.2.5. 에멀전 제조

수상에 폴리머를 분산 용해 후 수상과 유상을 Table 2의 성분 및 함량 A, B와 같이 75 °C로 가열 하여 호모믹서(TK Homo mixer, Japan) 4,500 rpm에서 2분간 유화하고 카르복시 비닐 폴리머를 사용한 경우는 유화 직후 알칼리를 이용하여 중화하고 유화물을 실온까지 냉각하여 제조하였다.

2.2.6. 소비자 시험

소비자 시험 중 끈적임은 점수법을 활용하여 실시하였다. 에멀전 A와 B를 각각 팔 안쪽에 동량 바르면서 시간이 경과함에 따른 끈적임 정도를 상대 평가하는 방법으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 안전성 및 물성

3.1.1. 안전성

폴리아크릴아마이드를 비롯한 고분자 화합물은 일반적으로 합성 과정 중의 잔유물로 인한 피부 부작용 사례가 보고되고 있다[12]. 본 실험에서는 폴리아크릴아마이드의 20, 40 % 수용액의 알러지 (LLNA), 세포독성, skin organ culture 시험 결과 LLNA 시험에서는 음성의 결과를 얻었으며 세포독성과 skin organ culture 시험에서도 허용 수준의 독성을 보였다.

Table 3. Toxicity of Polyacrylamide

LLNA test			Cell toxicity test	Skin organ culture test	Human patch test	
wt.%	S.I.	Result	IC 50	2 %	Emulsion with 1 % polyacrylamide	Emulsion with 0.1 % carboxy vinyl polymer
20	2.5	-	0.05	moderate	0.03	0.07
40	1.9	-	0.05	moderate	0.03	0.07

또한 제형에서의 자극성을 시험하고자 카르복시비닐 폴리머 0.1 %와 폴리아크릴아마이드 1 %를 적용한 에멀전의 인체 첩포 시험 결과에서도 낮은 수준의 자극도를 보였다. 이들 결과를 Table 3에 나타냈다. 이들 결과는 일반적으로 사용되고 있는 인체 용품 원료에 비해 낮은 정도의 자극성을 나타냈다.

3.1.2. 폴리머 수용액의 유변학적 거동

폴리아크릴아마이드는 카르복시 비닐 폴리머에 비해 점증력이 떨어지므로 적절한 점도 형성을 위해서는 카르복시 비닐 폴리머보다 다량 사용하여야 유사한 점도 효과를 보였다. Fig. 1에서와 같이 낮은 농도의 폴리아크릴아마이드는 거의 점도 형성 능력을 보이지 않았고 0.5 wt % 이상에서 점도 형성 능력을 보였으며 1.0 wt % 에서는 중화된 카르복시 비닐 폴리머의 절반 정도를 점도 형성 능력을 보였다.

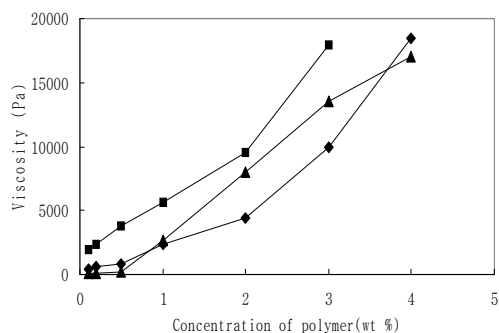


Fig. 1. Viscosity of polymer aqueous solution against polymer concentration. ■, neutralized carboxy vinyl polymer; ▲, polyacrylamide; ◆, unneutralized carboxy vinyl polymer.

Fig. 2와 3에 폴리아크릴아마이드의 pH 및 salt에 대한 영향을 검토하였다. 폴리아크릴아마이드는 카르복시 비닐 폴리머와 달리 중화되어 사용되지 않으나 중성 pH에서 점도형성이 가장 잘 이루어졌다. 카르복시 비닐 폴리머와 마찬가지로 pH 및 salt에 의해 점도 저하 현상을 보였으며 pH 6 이하에서는 점도 형성 능력을 보이지 못했다. 따라서 에멀전 제품에서 사용 시 제품의 pH 설정에 주의가 필요할 것으로 생각된다. 또한 EDTA-3Na를 함유한 수용액에서는 EDTA-3Na의 농도가 증가함에 따라 폴리아크릴아마이드의 점도는 지속적으로 낮아짐을 보였다. 화장품을 비롯한 다양한 제품의 금속이온 방지제를 사용하는 EDTA의 함량 설정에도 폴리아크릴아마이드 병용 사용 시 주의가 필요할 것으로 생각된다.

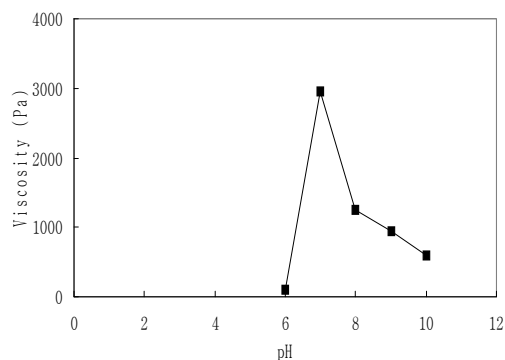


Fig. 2. Viscosity of 1 wt. % aqueous solution of polyacrylamide against pH.

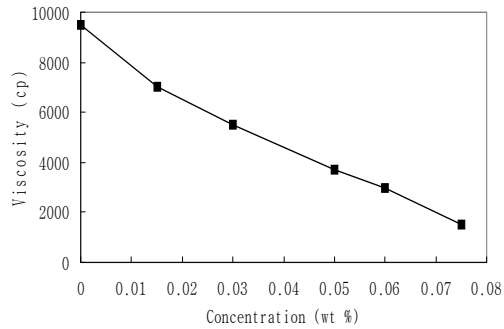


Fig. 3. Viscosity of 2 wt. % aqueous solution of polyacrylamide against concentration of EDTA-3Na.

3.1.3. 폴리머 수용액의 온도 및 시간 변화에 따른 유변학적 거동

1.0 wt. % 폴리아크릴아마이드 수용액을 가온하면서 온도에 따른 점도변화를 측정된 결과 카르복시 비닐 폴리머와 유사하게 온도 변화에 안정하였으며 이는 레오미터를 이용하여 Temperature sweep을 실시한 경우에도 Fig. 4와 같이 유사한 경향을 확인 할 수 있었다. 일광에 의한 영향은 두 원료 모두에서 급격한 점도 저하가 관찰되었으나, 25 °C, 50 °C, 0 °C, cycling chamber 보관 중의 점도는 Fig. 5와 같이 안정하게 유지되었다.

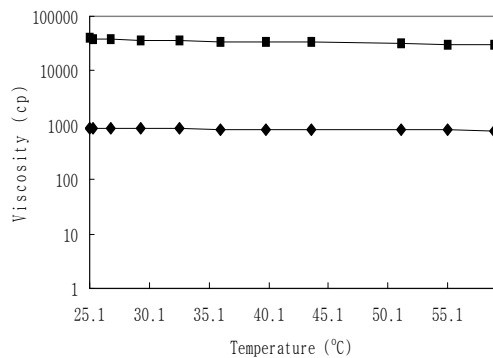


Fig. 4. Temperature sweep of polymer aqueous solution against temperature. ■, neutralized carboxy vinyl polymer; ◆, polyacrylamide.

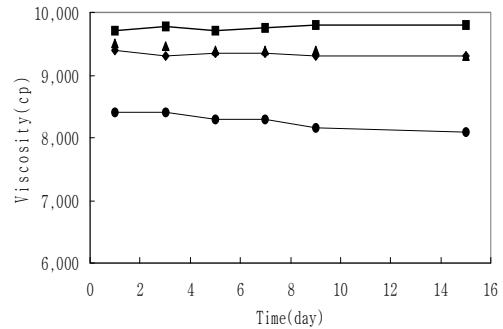


Fig. 5. Viscosity change of 2 wt. % polyacrylamide aqueous solution against time. ■, 0 °C; ▲, 25 °C; ◆, freeze thaw cycle; ●, 50 °C.

3.1.4. 폴리머 수용액의 흐름 특성

폴리아크릴아마이드와 카르복시 비닐 폴리머 모두 shear thinning 성질을 가지며 이는 shear rate가 증가함에 따라 물질의 흐름에 대한 저항값(점도) 및 흐름을 유지하기 위해 요구되는 에너지가 감소하는 것을 의미한다. 두 폴리머는 모두 pseudoplastic 유체로 항복값(yield value)을 가졌다.

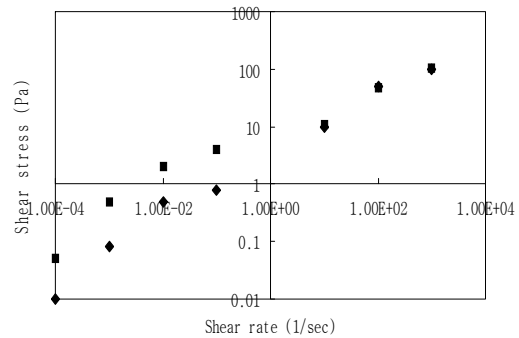


Fig. 6. Shear stress of polymer aqueous solution against shear rate. ■, 0.25 % aqueous solution of neutralized carboxy vinyl polymer; ◆, 1 % aqueous solution of polyacrylamide.

Fig. 6에서 항복값을 상대적으로 비교하여 보면 항복값이라고 가정할 수 있는 값(shear rate의 일정한 증가가 시작되는 지점에서의 shear stress값)을 비교해 보면 점도가 유사함에도 카

르복시 비닐 폴리머의 항복값이 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 기포를 함유하는 시료가 자연적으로 기포를 제거하는데 걸리는 시간은 비교해 보았을 때도 폴리아크릴아마이드의 자연 탈포 시간이 빠른 것으로도 확인 할 수 있었다. 폴리아크릴아마이드의 항복치가 카르복시 비닐 폴리머에 비해 낮은 것은 유화물의 안정성에 영향을 미쳐 카르복시 비닐 폴리머에 비해 크리밍 및 침전 등에 대한 유화 안정성이 떨어질 것으로 예상할 수 있다.

3.2. 폴리머 수용액의 에멀전 안정성에 미치는 영향

3.2.1. 폴리머의 농도별 점도 형성 및 에멀전 안정성에 미치는 영향

폴리머의 에멀전에서의 점도 형성능력 및 유화 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 폴리머 함량별로 Table 2의 A 및 B의 기본 처방에 Table 4의 폴리머 농도를 변화하여 에멀전을 제조한 후 점도를 측정하고 각 온도에서의 안정성을 육안으로 관찰하였다. Table 5에서 보

Table 4. Viscosity of Emulsions Containing Polymers

Polymer	Conc.(%)	Viscosity(cp)
Polyacrylamide	0.4	4,800
	0.8	7,300
	1.2	10,300
Carboxy vinyl polymer	0.04	2,200
	0.08	5,800
	0.1	8,400

Table 5. Stability of Emulsions Containing Polymers against Temperatures

Polymer	Conc.(%)	50 °C	40 °C	0 °C	cycling
Polyacrylamide	0.04	separated after four days	stable	stable	stable
	0.08	separated after forty days	stable	stable	stable
	0.12	stable	stable	stable	stable
Carboxy vinyl polymer	0.4	separated after four days	stable	stable	stable
	0.8	stable	stable	stable	stable
	1.2	stable	stable	stable	stable

는 것과 같이 폴리아크릴아마이드를 사용한 시료에서 폴리머 농도 0.8 % 에서 카르복시 비닐 폴리머를 사용한 시료에 비해 점도가 낮아 50 °C에서 약 60일 후 분리가 일어나 안정성이 떨어진 것을 관찰할 수 있었다.

3.2.2. 카르복시 비닐 폴리머와 폴리아크릴아마이드 혼용에 따른 유화물의 안정성 검토

Table 2의 A 기본 처방에 Table 6과 같이 폴리머를 혼합하여 점도 변화를 관찰하였다. 폴리아크릴아마이드와 카르복시 비닐 폴리머를 혼용한 에멀전의 안정성을 검토한 결과 각 폴리머를 단독으로 사용한 것과 비교하여 특이할 만한 문제점 발견되지 않았으며 점도변화도 제조 시점으로부터 1일이 지나 숙성을 거친 후에는 큰 점도 변화를 보이지 않았다.

3.2.3. 폴리머 함유 에멀전의 끈적임 소비자 시험

폴리아크릴아마이드와 카르복시 비닐 폴리머를 함유한 Table 2의 에멀전 A와 B의 사용 직후의 끈적임 정도를 평가하기 위하여 30명의 소비자에게 피부 하박에 동량의 에멀전을 적용한 후 잘 펴 바르고 5분 후의 끈적임 정도를 평가하였다. Fig. 7과 같이 끈적임 정도 평가에서 카르복시 비닐 폴리머를 함유한 에멀전에서 끈적임 정도가 더한 결과를 얻었다.

Table 6. Viscosity of Emulsions Containing Polymers and Polymer Mixture against Time

Concentration of polymers	Viscosity (cp)						
	0 day	1 day	20 day	40 day	50 day	80 day	100 day
Polyacrylamide 1.2 % Carboxy vinyl polymer 0.12 %	4,100	7,900	8,500	8,600	8,200	8,300	8,400
Polyacrylamide 0.6 % + Carboxy vinyl polymer 0.06 %	5,000	7,500	8,400	8,400	8,900	8,800	8,400

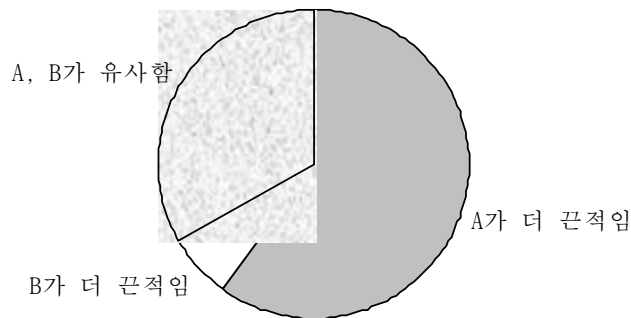


Fig. 7. Skin texture of emulsions.

4. 결론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폴리아크릴아마이드를 사용하여 제조한 에멀전은 소비자 시험 결과 사용감 측면에서 카르복시 비닐 폴리머를 함유한 에멀전에 비해 끈적임 측면에서 높은 선호도를 보였다.
2. 폴리아크릴아마이드의 알리지 테스트, 세포독성, 첩포 시험 결과 인체 용품에 사용 가능한 원료로 확인 되었다.
3. 폴리아크릴아마이드는 중성 pH에서 점도 형성능이 가장 뛰어나며, 온도에 안정하나 염류에 대해서는 점도 저하 현상을 보였다.
4. 폴리아크릴아마이드는 유사한 정도의 점도 형성을 위해 카르복시 비닐 폴리머에 비해 다량 사용하여야 하며 항복치가 낮아 유화물의 안정성은 떨어지는 결과를 보였다.
5. 폴리아크릴아마이드와 카르복시 비닐 폴리머의 에멀전에의 혼용은 안정성, 사용감 및 점

도 측면에서 각각의 단점을 보완할 수 있어 화장품 등의 제형 개발에 유용할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. E. D. Goddard, Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care, E. D. Goddard and J. Gruber, Marcel Dekker, New York, Chapter 4, pp. 113(1999).
2. M. Baluom, D. I. Friedman, and A. Rubinstein, Absorption enhancement of calcitonin in the rat intestine by carbopol-containing submicron emulsions, *Int. J. Pharm.*, **154**, 235 (1997).
3. H. Qi, W. Chen, C. Huang, L. Li, C. Chen, W. Li, and C. Wu, Development of a poloxamer analogs/carbopol-based in

- situ gelling and mucoadhesive ophthalmic delivery system for puerarin, *Int. J. Pharm.*, **337**, 178 (2007).
4. J. N. Lee, D. J. Kim, and H. Y. Koh, Investigation of the interactions between anionic polymer and nonionic surfactant with rheological and surface tension measurements, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **24**(2), 160 (2007).
 5. H. J. Yang, J. H. Kim, W. G. Cho and, S. N. Park, The stability of emulsions formed by phase inversion with variation of HLB of surfactant, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**(2), 117 (2009).
 6. N. Dubash and I. A. Frigaard, Propagation and stopping of air bubbles in Carbopol solutions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **142**, 123 (2007).
 7. 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), 1 (1979).
 8. B. J. An, J. Y. Lee, C. E. Lee, J. H. Son, J. M. Park, and T. S. Park, Stability and Rheology of Cream Containing Sopoongsan, *J. Kor. Soc. Appl. Biol. Chem.* **48**(4), 404 (2005).
 9. J. N. Lee, D. J. Kim, and H. Y. Koh, Investigation of the interaction between anionic polymer and nonionic surfactant with rheological and surface tension measurements, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **24**(2), 160 (2007).
 10. R. A-sasutjarit, A. Sirivat, and P. Vayumhasuwan, Viscoelastic properties of Carbopol 940 gels and their relationships to piroxicam diffusion coefficients in gel bases, *Pharm. Res.*, **22**(12), 2134 (2005).
 11. M. Subova, Z. Vitkova, E. Cirbusova, I. Eros, and M. Konya, Effect of polymer concentration on rheological properties of Carbopol 980 hydrogels containing trimecainium chloride, *Drug Deliv. Technol.*, **54**(2), 96 (2005).
 12. J. DeJongha, M. Nordin-Anderssonc, B. A. Ploegera, and A. Forsby, Estimation of systemic toxicity of acrylamide by integration of in vitro toxicity data with kinetic simulations, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **158**(3), 261, (1999).