

회전형 레오메터에서 바셀린의 벽면 미끄러짐 현상 연구

송기원 · 구자승 · 장갑식
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Wall Slip of Vaseline (Petrolatum) in Rotational Rheometers

Ki-Won Song, Ja-Seung Koo, and Gap-Shik Chang
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

바셀린은 반고형제제(semi-solid dosage forms)의 제조시 중요한 주성분으로 사용되며 C_nH_{n+2} 의 조성을 갖는 포화 탄화수소류로서 미결정의 고체 탄화수소가 액체 탄화수소중에 분산되어 있는 겔구조를 형성하고 있다.

바셀린과 같이 두 개의 상을 갖는 분산계는 정상유동특성이나 동적점탄성 측정시에 벽면 미끄러짐 현상(wall slip)이 발생한다[1]. 이러한 벽면 미끄러짐 현상은 회전형 레오메터의 평행원판 표면이나 세관형 점도계의 모세관 벽면에서 저점도층의 유동이 일종의 윤활작용을 하여 시료가 분리되기 때문에 나타난다[2].

따라서 정상전단유동으로부터 얻어지는 반고형제제의 유변학적 특성에는 구조파괴에 의한 물성변화 외에 벽면 미끄러짐 현상에 기인한 측정오차의 영향이 함께 포함되어 있다고 할 수 있다. 또한 벽면 미끄러짐 현상은 낮은 전단속도영역에서 더욱 잘 발생하므로 shear thinning 거동이 시작되는 임계전단속도는 시료와 평행원판 표면의 미끄러짐에 의해 보다 낮아지며, 경우에 따라서는 뉴턴영역이 나타나지 않을 수도 있다.

그러므로 회전형 레오메터를 사용하여 반고형제제와 같은 분산계의 유변학적 특성을 파악하고자 할 때에는 벽면 미끄러짐 현상에 대한 충분한 고려가 있어야 할 것이다.

본 연구에서는 바셀린의 정상유동특성 및 동적점탄성을 측정하여 이들 결과로부터 벽면 미끄러짐 현상을 관찰하였다. 그리고 벽면 미끄러짐 현상에 대한 측정부의 기하학적 형상, 평행원판의 직경, 측정부의 표면특성, 시료의 분산상태, 시료의 두께 및 시료의 충전방법 등의 영향을 검토하여 벽면 미끄러짐 현상을 최소화할 수 있는 조건들을 결정하였다.

실험

본 연구에서 사용한 시료는 국내 시판중인 상용 백색바셀린(Sung-Kwang. Co.)으로서 고체와 액체의 중간적 성질을 나타내는 반고형제제이다. 바셀린은 넓은 의미에서 불균일한 분산계제제에 속하므로 분산상을 분산매에 균일하게 분산시키기 위해 70 °C의 열수에 중탕시켜 녹인 다음 하루동안 방치한 시료를 사용하였다.

유변학적 성질의 측정은 Rheometric Scientific(USA)의 스트레인 제어방식(strain-controlled) 레오메터인 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1)와 TA Instruments(England)의 응력 제어방식(stress-controlled) 레오메터인 Rheolyst Rheometer(모델명 : AR 1000)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 직경 25 mm의 serrated plates와 직경 25, 40 mm의 평행원판을 사용하였으며 두 평행원판 사이의 간격은 1.5, 2.0, 2.5 mm로 다양하게 조절하였다.

또한 Rheometric Scientific(USA)에서 미끄러짐방지를 위해 특수 제작한 serrated

plates와 sandpaper를 부착한 평행원판을 사용하여 측정부의 표면특성이 벽면 미끄러짐 현상에 미치는 영향을 파악하였다.

정상유동특성의 전단속도 의존성은 ARES-200FRTN1을 이용하여 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s 범위에서 파악하였으며 전단응력에 대한 정상유동특성은 AR 1000을 사용하여 전단응력 $\sigma = 34 \sim 1,200$ dyne/cm²의 범위에서 평가하였다. 이들 결과로부터 스트레인 제어방식 레오메터와 응력 제어방식 레오메터 사용에 따른 정상유동특성의 차이를 비교하였다.

바셀린은 측정과정에서 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시 마다 새로운 시료를 사용하였으며 측정온도는 25, 30, 37 °C에서 실시하였다. 온도 평형과 시료 충전에 의한 잔류 응력이 존재하지 않도록 시료충진후 안정화에 필요한 충분한 시간을 부여하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 25 °C에서 평행원판을 이용하여 측정한 바셀린의 정상유동특성으로부터 벽면 미끄러짐 현상을 살펴본 것이다. 낮은 전단속도영역에서 특이한 유동곡선이 나타나며 이로부터 낮은 전단속도에서부터 벽면 미끄러짐 현상이 발생함 [3]을 알 수 있다. 전단속도 $\dot{\gamma} = 1$ 1/s 정도의 부근에서 전단속도에 대한 전단응력의 곡선이 극대가 되는 것은 양쪽 평행원판 모두에서 미끄러짐 현상이 발생하여 주어진 전단속도에 대응하는 변형이 제대로 부가되지 않고 시료가 expulsion되기 때문이다. 결과적으로 평행원판을 사용하여 측정한 바셀린의 유동곡선은 벽면 미끄러짐 현상으로 인해 전체적으로 굴곡이 심한 비단조적 곡선의 형태를 갖는다.

Fig. 2는 30°C에서 일반적인 매끄러운 표면의 평행원판 외에 미끄러짐 방지를 위해 제작한 serrated plates와 sandpaper를 부착한 평행원판[4]을 사용하여 측정한 전단속도에 대한 정상류점도를 비교한 것이다. 초기 점도저하 특성을 살펴보면 매끄러운 표면의 평행원판보다는 serrated plates와 sandpaper를 부착한 평행원판이 낮은 전단속도에서 발생하는 벽면 미끄러짐 현상을 다소 억제시켜 줄 수 있음을 알 수 있다[5-7]. 한편 serrated plates를 사용한 경우 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.1$ 1/s 부근에서 점도곡선이 더욱 급격히 감소하므로 serrated plates보다는 sandpaper를 부착한 평행원판이 벽면 미끄러짐 방지에 보다 효과적이라고 할 수 있다.

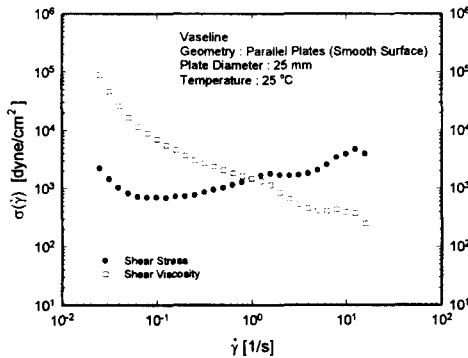


Fig. 1. Flow curves for vaseline at 25 °C using parallel plates (smooth surface). Plate diameter is 25 mm and gap spacing is 2.0 mm.

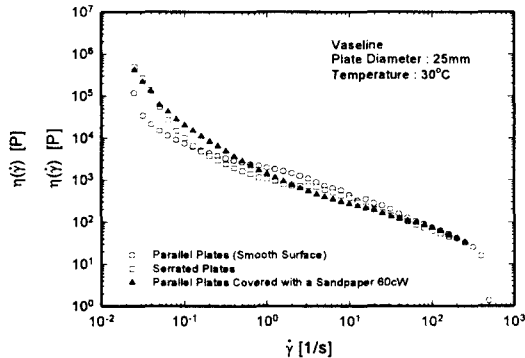


Fig. 2. Comparison of flow curves for vaseline at 30 °C using parallel plates (smooth surface), serrated plates and parallel plates covered with a sandpaper.

Fig. 3은 구입한 바셀린을 그대로 사용한 경우와 바셀린의 분산상을 분산매에 균일하게 분산시키기 위해 70 ℃의 열수에 중탕시켜 녹인 다음 하루동안 방치한 경우[8]의 유동특성을 응력 제어방식 레오메터인 AR 1000으로 파악한 것이다. 전단응력이 증가함에 따라 정상류점도가 감소하기 시작하는 임계전단응력은 분산상이 불균일한 바셀린이 균일하게 분산된 바셀린보다 낮으며, 이로부터 벽면 미끄러짐 현상이 균일한 분산상에서 다소 적게 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 유탕액이 안정하지 못해 서로 응집된 경우나 현탁액의 분산상이 분산매내에서 침강한 경우에 벽면 미끄러짐 현상이 더욱 잘 발생한다고 하는 Barnes[2]의 주장과 일치한다. 또한 Fig. 1 및 Fig. 2에서와 같이 스트레인 제어방식 레오메터로 정상유동특성을 평가한 경우에는 벽면 미끄러짐 현상에 의해 shear thinning 현상이 매우 낮은 전단속도영역에서 발생하며 뉴턴영역이 나타나지 않을 수도 있지만, Fig. 3과 같이 응력 제어방식 레오메터로 전단응력에 대한 정상류점도를 평가한 경우에는 비교적 넓은 전단응력범위까지 선형영역을 얻을 수 있으므로 벽면 미끄러짐 현상을 보다 정확하게 파악할 수 있는 장점이 있다.

벽면 미끄러짐 현상에 영향을 미치는 여러 인자들 중 평행원판 직경의 영향을 살펴보기 위하여 평행원판의 직경을 25, 40 mm로 교체 사용하여 바셀린의 정상유동특성을 파악하였다. Fig. 4는 그 결과를 나타낸 것으로, 평행원판의 직경이 증가할수록 전단응력에 대한 정상류점도의 선형영역이 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 벽면 미끄러짐 현상을 억제시키기 위해서는 직경이 작은 평행원판을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

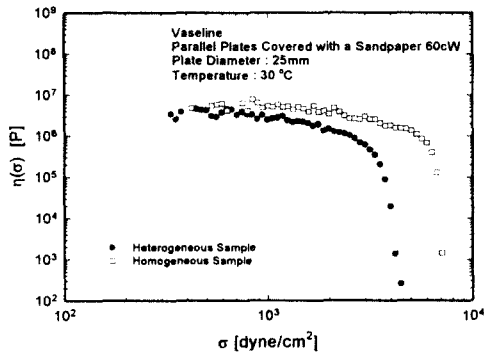


Fig. 3. Comparison of flow curves for homogeneous and heterogeneous samples at 30 °C. Data obtained using a stress-controlled rheometer.

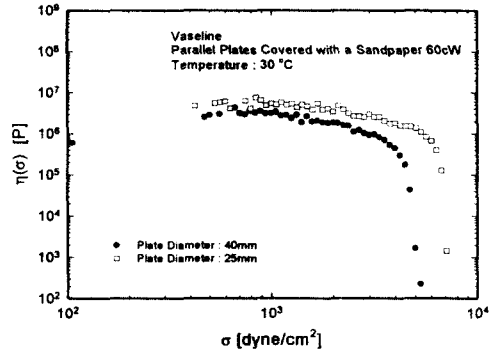


Fig. 4. Effect of plate diameter on the flow curves for vaseline at 30 °C. Data obtained using a stress-controlled rheometer.

Fig. 5는 벽면 미끄러짐 현상을 최소화할 수 있는 적정 측정시료의 두께를 결정하기 위해 두 평행원판사이의 간격을 $d = 1.5, 2.0, 2.5 \text{ mm}$ 로 달리하여 측정한 결과이다. 간격 $d = 1.5 \text{ mm}$ 인 경우 정상류점도의 감소가 시작되는 임계전단응력이 가장 작으며, 결과적으로 간격이 증가할수록 벽면 미끄러짐 현상이 억제됨을 알 수 있다[9].

Fig. 6은 시료충진 방법에 따른 벽면 미끄러짐현상을 살펴본 것이다. 시료충진 방법으로는 시료의 압착속도를 0.1 mm/s로 일정하게 유지시키는 방법, 초기 압착속도를 0.1 mm/s로 하고 그 속도를 지수적으로 점차 감소시키는 방법, 마지막

으로 최대 법선력(peak normal force)을 100 gf로 정하고 시료충진시 이 한계치를 초과할 경우 가해진 응력이 완전히 완화될 때까지 기다린 후 다시 압착을 가하는 방법으로 구분하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 이러한 세가지 시료충진 방법 중에서 법선력을 고려하여 시료의 구조파괴를 최소화시키는 방법이 벽면 미끄러짐 현상을 가장 잘 억제할 수 있다고 판단된다.

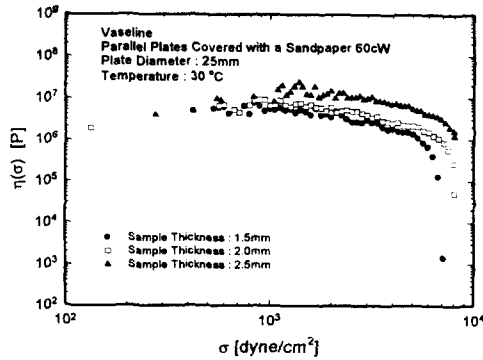


Fig. 5. Effect of sample thickness on the flow curves for vaseline at 30 °C. Data obtained using a stress-controlled rheometer.

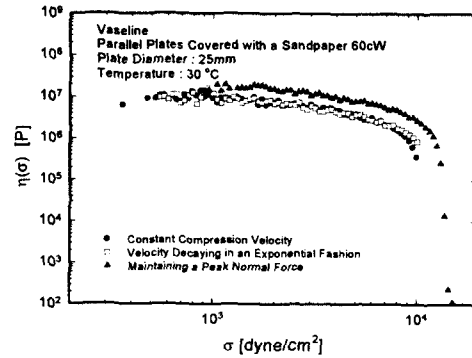


Fig. 6. Effect of sample loading methods on the flow curves for vaseline at 30 °C. Data obtained using a stress-controlled rheometer.

감사의 글

본 논문은 보건복지부의 보건의료기술 연구개발사업 (HMP-98-D-2-0054)의 제 4세부과제 수행 결과의 일부를 수록한 것으로서 연구비를 지원해 주신 관계당국에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

참고문헌

- [1] A.S. Yoshimura and R.K. Prud'homme, *J. Rheol.*, **32**, 575 (1988).
- [2] H.A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **56**, 221 (1995).
- [3] J.M. Franco, C. Gallegos, and H.A. Barnes, *J. Food Eng.*, **36**, 89 (1998).
- [4] J. Plucinski, R.K. Gupta and S. Chakrabarti, *Rheol. Acta*, **37**, 256 (1998).
- [5] J.L. White, M.H. Han, N. Nakajima, and R. Brzoskowski, *J. Rheol.*, **35**, 167 (1991).
- [6] R. Buscall, J.I. McGowan, and A.J. Morton-Jones, *J. Rheol.*, **37**, 621 (1993).
- [7] R. Mas and A. Magnin, *J. Rheol.*, **38**, 889 (1994).
- [8] N. Kao, S.N. Bhattacharya, R. Shanks and I.H. Coopes, *J. Rheol.*, **42**, 493 (1998).
- [9] A.S. Yoshimura and R.K. Prud'homme, *J. Rheol.*, **32**, 53 (1988).