

반고형제제의 유동특성에 관한 연구 (제2보) : 바셀린의 온도의존성 유동거동

김정화 · 송기원* · 장갑식* · 이장우* · 이치호*

부산대학교 약학대학, *부산대학교 공과대학

(Received October 22, 1996)

Studies on the Flow Properties of Semi-Solid Dosage Forms (II) : Temperature-Dependent Flow Behavior of Vaseline

Jeong-Hwa Kim, Ki-Won Song*, Gap-Shik Chang*, Jang-Oo Lee* and Chi-Ho Lee*

College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract—Using a concentric cylinder type rheometer, the steady shear flow properties of vaseline were measured over the temperature range of 20~70°C. In this paper, the shear rate and temperature dependencies of its flow behavior were investigated and the validity of some flow models was examined. In addition, the flow characteristics over a wide temperature range were quantitatively evaluated by calculating the various material parameters. Main findings obtained from this study can be summarized as follows : (1) At relatively lower temperature range, vaseline is a plastic fluid with a yield stress and its flow behavior shows shear-thinning characteristics. (2) As the temperature increases, the value of a yield stress and the degree of shear-thinning become smaller, consequently, the Newtonian flow behavior occurs at a lower shear rate range. (3) At temperature range lower than 45 °C, the flow behavior shows much stronger temperature dependence, and a larger activation energy is needed for flow. (4) The Herschel-Bulkley model is the most effective one to predict the flow behavior of vaseline having a yield stress. The validity of the Bingham and Casson models becomes more available with increasing temperature. The flow behavior of vaseline at temperature range higher than 45 °C can be perfectly described by the Newton model.

Keywords □ Vaseline, flow behavior, plastic fluids, yield stress, shear-thinning characteristics, activation energy, Herschel-Bulkley model, Bingham model, Casson model, Newton model.

반고형제제는 기체 또는 액체를 연속상으로서 약물이 분산되어 있는 입자 분산계로서 입자 분산상들이 형성하는 구조적 특성으로 인하여 전단속도가 증가하면 그 점도가 현저히 감소하는 비뉴턴 점성거동(non-Newtonian viscous behavior)을 나타낸다. 또한 대부분의 분산계는 항복응력을 갖는 소성유체로서 전단응력이 항복응력보다 크거나 작은 경우에 있어서 변형양식이 크게 달라진다. 즉 항복응력 이하의 작은 응력하

에서는 탄성적 변형이 발생하나 항복응력 이상의 큰 응력이 부가되면 점성적 유동이 발생한다. 더욱이 분산계는 측정시간에 따라 그 유동거동이 변화하는 시간의존성 유체로서, 대부분의 반고형제제의 경우 시간 경과에 따라 내부구조의 파괴가 진행되어 점성이 저하하는 식소트로피 거동을 나타낸다.¹⁻³⁾ 따라서 반고형제제의 제조 가공과정 중에서 발생하는 유동현상을 정확히 예측하기 위해서는 비뉴턴 점성 및 탄성적 성질뿐만 아니라 항복응력, 소성점도 및 시간의존성 유동거동 등에 관한 다양한 정보가 파악되어야 한다.

이와 같은 복잡한 반고형제제의 유동특성을 평가하기

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

(전화) 051-510-1682 (팩스) 051-513-6754

위하여 크게 다음과 같은 해석 방법이 시도되고 있다.

첫번째는 반고형체제와 같은 분산계를 대상으로 가장 많이 이용되는 방법으로서 정상전단유동(steady shear flow)하에서의 정상유동특성의 전단속도 및 시간의존성을 조사하여 분산 입자의 응집력에 의해 형성된 구조의 파괴와 재형성 과정을 파악하는 것이다.^{4, 9)}

두번째 방법은 내부구조를 파괴시키지 않을 정도의 작은 크기의 변형하에서 발생하는 반고형체제의 선형 점탄성 거동을 해석하기 위해 일정한 응력하에서의 크리프 특성 및 주기적 진동전단흐름하에서의 동적 점탄성을 측정하는 것이다.⁷⁻¹¹⁾

마지막으로 대변형하에서 발생하는 비선형 점탄성 거동을 해석하는 방법이 있다.^{12, 13)} 비선형 점탄성 거동은 변형의 크기 또는 변형속도가 증가할 때 나타나는 특성으로서 선형 점탄성 거동과는 달리 변형량과 응력간의 선형성이 사라지며, 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대한 응력파형(stress wave)이 일정한 주기를 갖는 비정현파(nonsinusoidal curve)로 나타난다.

전술한 반고형체제의 유변학적 특성(rheological properties)으로부터 제조공정 중에 발생하는 가열, 냉각, 혼합, 교반, 압축 등의 조작에 의한 조건 변화가 유동특성에 미치는 영향¹⁴⁻¹⁶⁾을 평가하여 최적의 공정조건을 결정할 수 있다. 또한 피부 표면에서의 확산 및 피부 내부로의 침투 등과 관련된 관능 평가¹⁷⁻²⁰⁾, 물리화학적 안정성²¹⁻²³⁾, 조성성분 입자형상 및 입자분포 등에 따른 물성의 변화²⁴⁻²⁸⁾ 등을 예측할 수 있다.

한편 반고형체제의 유동특성에 미치는 각종 요인들 중에서도 온도의존성은 제조공정 중에 발생하는 유동거동 및 내부구조와 물성간의 관계를 규명하기 위해 파악되어야 할 가장 중요한 정보라고 할 수 있다.

Boylan⁴⁾은 20~35°C 온도범위에서 여러 가지 반고형체제의 정상유동특성을 평가하여 온도가 증가할수록 점도, 항복응력 및 식소트로피 거동은 점차 감소하며 35°C에서는 대부분의 반고형체제가 서로 유사한 유동거동을 나타낸다는 결과를 보고하였다. 온도증가에 따른 이러한 유동특성의 감소 거동은 다른 여러 저자들의 연구를 통해서도 확인되고 있다.^{5, 6, 29)}

특히 Fu와 Lidgate⁵⁾는 바셀린의 유동거동에 미치는 온도의 영향을 조사한 결과 45°C 이상의 온도에서는 식소트로피 거동이 거의 발생하지 않으며, 그 이유로서 고온 영역에서는 외부자극에 민감한 바셀린 내부의 미세구조가 더 이상 존재하지 않기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서는 전보³⁰⁾에 이어 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고형체제의 유동특성을 규명하기 위한 두번째 시도로서 회전형 레오메터를 사용하여 정상전단변형하에서 발생하는 바셀린의 유동특성을 측정하였다. 이로부터 유동거동의 전단속도 및 온도의존성을 조사하였다. 그리고 온도증가에 따른 유동거동의 변화를 해석하기 위해 몇 가지 유동모델의 적용성에 대해 검토하였다. 나아가서 이들 유동모델의 각종 물질파라미터 값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 유동특성을 정량적으로 평가하였다.

실험방법

시료 - 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 유동특성은 제조된 연고의 물성에 큰 영향을 미치며, 제조공정에 있어서도 중요한 의미를 갖는다.

측정장치 - 유동특성의 측정에는 회전형 레오메타(Physica, Model RHEOLAB SM-HM, Germany)를 사용하였다. RHEOLAB SM-HM이 채용하고 있는 측정부의 기하학적 형상은 공축원통형(concentric cylinder type)으로서 내통회전방식(Searle's principle)을 채택하고 있다. 즉 내통에 일정방향의 회전(정상전단유동)을 인가시켜 이때 시료가 나타내는 응답(전단응력)을 토오크 측정치로부터 구하여 시료의 정상유동특성을 평가할 수 있도록 제작되어 있다. 또한 내통(bob)과 외통(cup) 사이의 간격은 $R_b/R_c = 1.0847$ 로서 극히 좁게 설계되어 있어 측정부에 충전된 시료는 실제 유동시 선형의 속도분포를 갖는다고 가정할 수 있다.

측정방법 및 실험조건 - RHEOLAB SM-HM의 측정부로는 내통의 반경 $R_b = 22.5$ mm, 외통의 반경 $R_c = 24.4$ mm, 내통의 원추각 $\alpha = 120^\circ$ 의 Z2 DIN 및 $R_b = 7$ mm, $R_c = 7.59$ mm, $\alpha = 120^\circ$ 의 Z4 DIN을 사용하였다.

실험시에는 측정부의 내 외통 사이의 간격에 시료를 충전시킨 뒤 내통에 연결된 구동부의 모터에 의해 내통을 회전시켜 원하는 전단속도를 시료에 부가하였다.

우선 정상유동특성의 전단속도 의존성을 파악하기 위해 전단속도를 $\dot{\gamma} = 0 \sim 1000$ 1/s 범위에서 단계적으로

증가시키면서, 20 1/s 간격으로 50 points의 전단속도에서의 응력 및 점도를 측정하였다. 그리고 동일한 실험을 20~70°C 온도범위에서 5°C 간격으로 11가지 온도에서 실시하여 유동특성의 온도의존성을 조사하였다. 모든 실험은 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

유동특성 계산식 - DIN 53019에 따라 내통의 회전수 n (rpm)과 측정된 토크 값 $M(N \cdot m)$ 으로부터 전단속도 $\dot{\gamma}$ (1/s) 및 전단응력 σ (Pa)를 구하는 관계식은 다음과 같다.³¹⁾

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_i + \dot{\gamma}_o}{2} = \omega \cdot \frac{\delta^2 + 1}{\delta^2 - 1} = \frac{2\pi}{60} \cdot n \cdot \frac{\delta^2 + 1}{\delta^2 - 1} = 1.291 \cdot n \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_i + \sigma_o}{2} = \frac{1 + \delta^2}{2\delta^2} \cdot \frac{M}{2\pi L R_i^2 C_L} = 0.0446 \cdot \frac{M}{R_i^3} \quad (2)$$

여기서, $\dot{\gamma}_i$ 는 내통표면의 전단속도(1/s), $\dot{\gamma}_o$ 는 외통표면의 전단속도(1/s), δ 는 내통의 회전 각속도(rad/s), δ 는 내·외통의 반경비(= $R_o/R_i = 1.0847$), σ_i 는 내통표면의 전단응력(Pa), σ_o 는 외통표면의 전단응력(Pa), L 은 내통의 높이(m), 그리고 C_L 은 표면보정 저항계수(=1.10)이다.

한편 시료의 점도 η (Pa · s)는 (1), (2) 식으로부터 다음과 같이 주어진다.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{0.0446}{1.291} \cdot \frac{M}{R_i^3} \cdot \frac{1}{n} = 0.0345 \cdot \frac{M}{R_i^3} n \quad (3)$$

유동특성의 정량적 평가를 위한 모델 선정 - 광범위한 온도영역(20~70°C)에서 바셀린의 유동특성을 정량적으로 평가하기 위해 Newton 모델(4식), Ostwald-de Waele 모델^{32, 33)}(5식), Bingham 모델³⁴⁾(6식), Casson 모델³⁵⁾(7식) 및 Herschel-Bulkley 모델³⁶⁾(8식)을 선정하였으며, 전단속도에 대한 전단응력의 측정 데이터에 이들 모델을 적용시킴으로써 각종 물질파라미터 값들(항복응력, 소성점도, 점조도지수, 유동지수)을 구하였다.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$\sigma = k \dot{\gamma}^m \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_B + \eta_{BP} \dot{\gamma} \quad (6)$$

$$\sigma^{1/2} = \sigma_C^{1/2} + \eta_{CP}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_{H-B} + k' \dot{\gamma}^{m'} \quad (8)$$

여기서 σ_B 는 Bingham 항복응력(Pa), $\sigma_{sub C}$ 는 Casson 항복응력(Pa), $\sigma_{sub H-B}$ 는 Herschel-Bulkley 항복응력(Pa), η_{BP} 는 Bingham 소성점도(Pa · s), η_{CP} 는 Casson 소성점도(Pa · s), k 및 k' 는 점조도지수(Pa · s^m 및 Pa · s^{m'}), 그리고 m 및 m' 는 유동지수(-)이다.

한편 바셀린의 유동특성에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위하여 다음과 같은 Andrade 관계식^{37, 38)}을 사용하였다.

$$h = A \cdot e^{ERT} \quad (9)$$

여기서 A 는 물질상수(Pa · s), R 는 기체상수(J/mol · K), T 는 절대온도(K), 그리고 E 는 유동의 활성화에너지(J/mol)이다.

결 과

유동거동의 전단속도 및 온도의존성 - Fig. 1은 20~30°C 온도범위에서 측정된 바셀린의 유동곡선(전단응력 σ 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 의 관계)을 나타낸 것이다. $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 에서의 전단응력이 어느 일정한 값(예를 들어 30°C의 경우 $\sigma = 40$ Pa 정도)에 도달할 때까지 유동이 일어나지 않으며 그보다 큰 응력하에서 비로소 유동이 시작되는 결과로부터 상당한 크기의 항복응력이 존재함을 알 수 있다. 또한 전단속도가 증가할수록 전단응력은 증대되고 있으나 곡선의 기울기는 일정하지 않고 점차 감소하

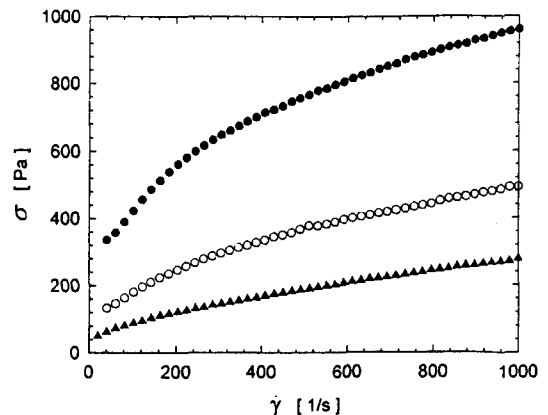


Fig. 1 - Flow curves of vaseline over the temperature range of 20~30°C. ●: 20°C, ○: 25°C, ▲: 30°C.

는 shear-thinning 거동을 나타내고 있다. 그러나 높은 전단속도 영역(예를 들어 20°C의 경우 $\dot{\gamma} > 500$ 1/s)에서는 전단속도에 대한 전단응력의 변화가 거의 직선적인 관계를 나타내며 이는 전단속도가 증가할수록 바셀린의 유동이 Newton 점성거동에 접근함을 의미한다. 특히 온도가 증가함에 따라 바셀린의 항복응력 및 동일한 전단속도에서의 전단응력은 감소하며, 또한 shear-thinning 특성도 점차 약화되어 보다 낮은 전단속도 영역에서 Newton 거동이 발생하기 시작한다.

Fig. 2는 35~45°C 온도범위에서 측정된 바셀린의 유동곡선을 나타낸 것이다. 35°C에서는 Fig. 1에서의 경향에 비해서는 미약하지만 항복응력($\sigma_y = 6$ Pa 정도)이 존재하며 유동거동도 완전한 shear-thinning 특성을 나타내고 있다.

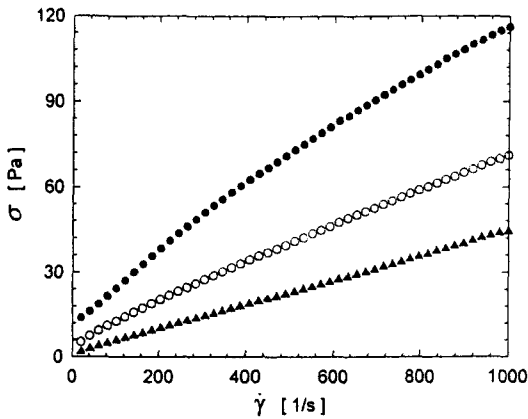


Fig. 2—Flow curves of vaseline over the temperature range of 35~45°C.
●: 35°C, ○: 40°C, ▲: 45°C.

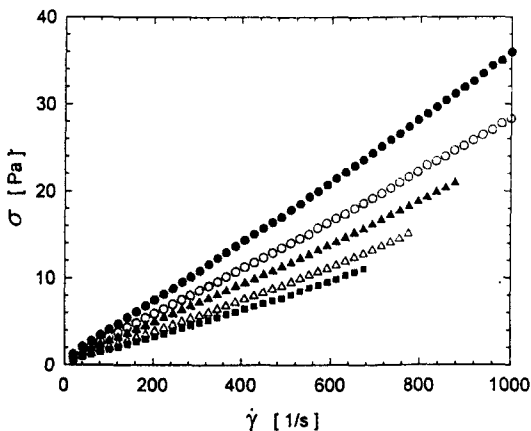


Fig. 3—Flow curves of vaseline over the temperature range of 50~70°C.
●: 50°C, ○: 55°C, ▲: 60°C, △: 65°C, ■: 70°C.

을 나타내고 있다. 그러나 온도가 증가할수록 항복응력 및 shear-thinning 특성은 더욱 감소하여 45°C에서는 항복응력을 무시할 수 있을 정도로 그 값이 작게 나타나며 전단속도에 대한 전단응력의 변화도 거의 직선적인 관계를 보인다.

한편 Fig. 3은 50~70°C에서의 바셀린의 전단응력과 전단속도와의 관계를 도시한 결과이다. 온도가 증가할수록 동일한 전단속도하에서의 전단응력은 점차 감소하나, 45°C 이하의 온도범위에서 측정된 결과와는 달리 항복응력은 존재하지 않으며 shear-thinning 거동 또한 나타나지 않는다.

이상의 결과로부터 바셀린은 온도증가에 따라 그 유동 거동이 급격히 변화함을 알 수 있다. 즉 45°C 이하의 온도범위에서는 항복응력을 가지며 shear-thinning 거동을 나타내는 의가소성유체(pseudoplastic fluid)라고 할 수 있으나, 45°C 이상의 고온 영역에서는 Newton 거동을 보이는 완전 점성유체로서의 취급이 가능하다.

온도에 따른 바셀린의 이러한 유동특성의 변화를 보다 명확히 검토하기 위해 각 온도에서의 측정 결과를 Andrade 관계식^{37, 38)}(9식)에 적용시켜 보았다. Fig. 4는 일정 전단속도 $\dot{\gamma} = 20, 40, 80, 200, 400, 600$ 1/s에서 20~70°C로 온도 증가에 따른 점도 데이터에 Arrhenius plot을 실시한 결과이다. 이로부터 바셀린의 유동거동은 45°C를 기준으로 서로 다른 온도의존성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 즉 45°C보다 낮은 온도범위에서는 온도의 역수 $1/T$ 와 점도의 대수치 $\ln \eta$ 간

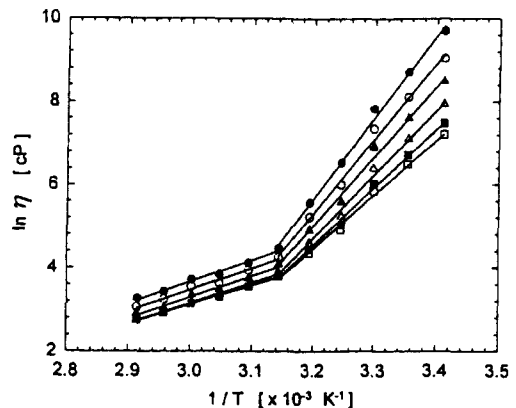


Fig. 4—Andrade plots for vaseline at various shear rates.
●: 20 1/s, ○: 40 1/s, ▲: 80 1/s, △: 200 1/s, ■: 400 1/s, □: 600 1/s.

의 기울기가 급격히 증가하며, 45°C 이상의 고온영역에 비해 유동거동의 온도의존성이 월등히 크게 나타나고 있다. 또한 45°C 이하의 온도범위에서는 전단속도가 증가할수록 점성거동의 온도의존성은 점차 감소하고 있으나 45°C 이상의 고온영역에서의 점성거동은 전단속도에 의존하지 않는다.

한편 Fig. 4의 직선의 기울기로부터 유동의 활성화에너지(activation energy for flow) E 가 계산된다. 이때 45°C를 기준으로 바셀린의 유동거동의 온도의존성은 상이하게 나타나므로 각 전단속도에 대한 활성화에너지는 20~45°C 및 45~70°C 온도범위에서 각각 별도로 결정하였으며 Table I은 이들 값을 정리한 것이다. 45°C 이하의 온도범위에서는 전단속도가 증가할수록 활성화에너지는 점차 감소하는 경향을 보이나, 45°C 이상의 높은 온도범위에서의 활성화에너지는 전단속도에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

온도변화에 따른 각종 유동모델의 적용성 - 분산계에 있어서 항복응력보다 낮은 전단응력하에서는 흐름이 발생하지 않으며 항복응력 이상의 전단응력이 시료에 부여되어야만 비로소 흐름이 발생하기 때문에 분산계에 존재하는 항복응력은 그 유동특성을 파악하기 위한 중요한 항목이다. 그러나 반고형체제의 경우 실험적으로 이러한 항복응력을 직접 측정하기에는 어려움이 뒤따른다. 따라서 본 연구에서는 측정된 실험 데이터에 항복응력 항을 포함하고 있는 Bingham 모델³⁴⁾(6식), Casson 모델³⁵⁾(7식) 및 Herschel-Bulkley 모델³⁶⁾(8식)의 세가지 유동모델을 적용시켜 항복응력, 소성점도, 점조도지수 및 유동지수 등의 물질파라미터 값들을 구함으로써 유동특성을 정량적으로 평가하였다. 또한 45°C 이상의 고온영역에서는 항복응력의 크기를 무시할 수 있으므로 이 온도범위에서는 Newton 모델(4식) 및 Ostwald-de Waele 모델^{32, 33)}(5식)의 적용성도 함께

검토하였다. 이때 Herschel-Bulkley 모델의 적용에는 Levenberg-Marquardt 방법에 의한 비선형 회귀분석법을 사용하였으며 나머지 모델들은 선형 회귀분석법에 의해 각각의 물질파라미터 값들을 구하였다.

Fig. 5는 20~40°C 온도범위에서 측정된 바셀린의 전단응력 σ -전단속도 $\dot{\gamma}$ 데이터에 Bingham 모델을 적용한 결과를 나타낸 것이다. Bingham 모델은 점소성 유동거동을 설명하기 위한 가장 간단한 모델로서 항복응력 이후의 유동거동이 Newton의 점성법칙에 따르는 경우를 나타낸다. 낮은 온도영역(30°C 이하)에서의 바셀린은 항복응력 이후 shear-thinning 거동을 나타내는 의가소성유체이기 때문에 Bingham 모델은 실험치와 큰 편차

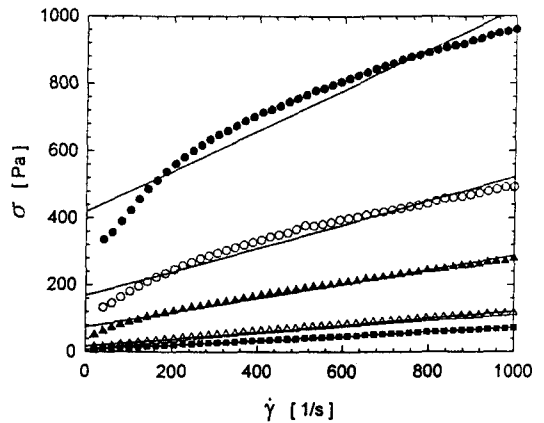


Fig. 5— Flow curves of vaseline over the temperature range of 20~30°C.
●: 20°C, ○: 25°C, ▲: 30°C.

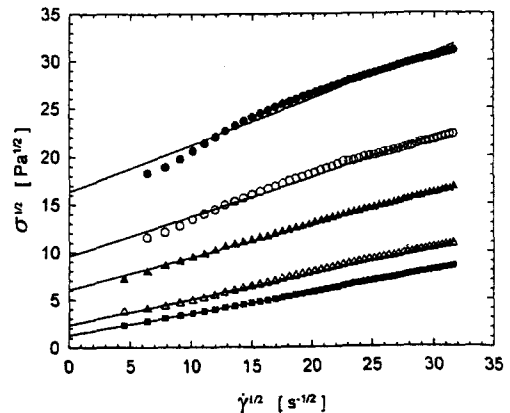


Fig. 6— Casson plots for vaseline over the temperature range of 20~40°C.
●: 20°C, ○: 25°C, ▲: 30°C, △: 35°C, ■: 40°C.

Table I— Activation energy of vaseline at various shear rates

Shear Rate (1/s)	Activiation Energy (J/mol)	
	20~45°C	45~70°C
20	163.215	42.602
40	150.276	42.360
80	139.214	42.180
200	127.577	40.585
400	115.710	38.841
600	108.000	37.393

를 보이며, 항복응력도 실험치보다 크게 나타나고 있다. 그러나 온도가 증가할수록 shear-thinning 거동이 점차 약화되어 35 및 45°C에서는 결정계수가 각각 $r^2=0.992$ 와 $r^2=0.998$ 정도로 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 잘 일치하는 경향을 보인다.

Fig. 6은 20~40°C 온도범위에서 측정된 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Casson 모델을 적용한 결과를 나타낸 것이다. Casson 모델은 Newton 점성 매체 중에 구형 입자들이 분산되어 있는 입자 분산계의 유동특성을 설명하는데 유용하며 $\sigma^{1/2}$ 과 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 간에는 직선 관계가 성립한다. 그림으로부터 Casson 모델은 25°C 이하의 낮은 온도 범위에서는 실험치와 비교적 큰 편차를 나타내고 있으므로 항복응력의 결정에는 다소 미흡하다고 할 수 있다. 그러나 온도가 증가함에 따라 실험치와의 편차는 감소하고 있으며 30°C 이상의 온도영역에서는 Casson 모

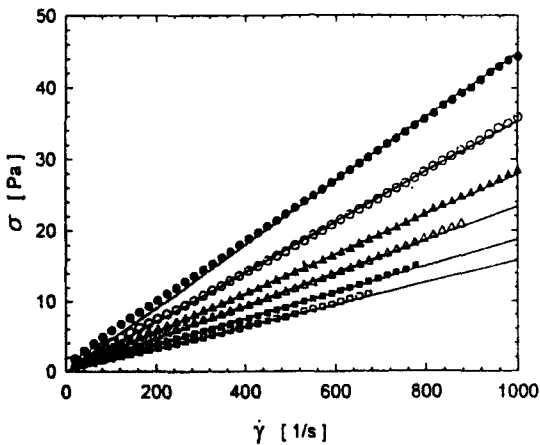


Fig. 7—Herschel-Bulkley plots for vaseline over the temperature range of 20~40°C.
●: 20°C, ○: 25°C, ▲: 30°C, △: 35°C, ■: 40°C.

델에 의해 바셀린의 유동거동을 거의 완전하게 기술할 수 있음을 알 수 있다(참고로 30°C : $r^2=0.997$, 35°C : $r^2=0.998$, 40°C : $r^2=1.000$).

Fig. 7은 20~40°C 온도범위에서 측정된 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 Herschel-Bulkley 모델을 적용한 결과를 나타낸 것이다. Herschel-Bulkley 모델은 Ostwald-de Waele 모델에 항복응력의 항을 추가한 점소성 유동모델로서 전 온도범위에서 바셀린의 유동거동을 완벽하게 표현해 주고 있다. 참고로 각 온도에 대한 결정계수는 $r^2=0.996\sim 1.000$ 의 범위에 위치하고 있다. 따라서 항복응력을 갖는 바셀린의 유동거동을 정량적으로 기술하기 위한 Table II는 항복응력이 존재하는 온도영역에서 상기 세가지 유동모델의 적용성을 종합적으로 비교 검토하기 위하여 각 모델의 물질파라미터 값들 및 결정계수 r^2 을 수록한 결과이다. 모든 모델에 있어서 항복응력은 온도가 증가함에 따라 감소하고 있다. 그러나 동일 온도에서는 항상 $\sigma_B > \sigma_C > \sigma_{H-B}$ 로서 결정계수의 값으로부터 Herschel-Bulkley 항복응력 σ_{H-B} 이 가장 참값에 근접한 결과를 제시한다고 할 수 있다. 소성점도(전단속도 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 에서의 물질의 점도)도 온도가 증가할수록 감소하고 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 외부로부터의 자극에 대응하는 내부 저항력이 약화되어 바셀린의 유동성이 향상됨을 의미한다. 그런데 동일 온도에서는 항상 $\eta_{BP} > \eta_{CP}$ 의 결과를 나타내고 있으며 또한 결정계수의 값으로부터 Bingham 모델에 비해 Casson 모델이 우월한 적용성을 갖고 있음을 알 수 있다.

Herschel-Bulkley 모델의 점조도지수 k' 는 물질의 유동하기 어려운 정도를 나타내는 파라미터로서 k' 역시 온도가 증대됨에 따라 저하되고 있으며 그 이유는 소성점도의 경우와 마찬가지로이다. 반면에 유동지수 m 은

Table II—Material parameters of vaseline over the temperature range of 20~40°C

Model	Parameters	Temperature (°C)				
		20	25	30	35	40
Bingham	σ_B (Pa)	420.145	168.626	74.626	17.158	6.664
	η_{BP} (Pa · s)	0.602	0.353	0.213	0.104	0.066
	* r^2	0.940	0.960	0.983	0.992	0.998
Casson	σ_C (pa)	267.826	92.489	36.704	5.459	1.613
	η_{CP} (Pa · s)	0.235	0.170	0.115	0.074	0.051
	* r^2	0.981	0.988	0.997	0.998	1.000
Herschel-Bulkley	σ_{H-B} (Pa)	91.314	34.460	21.020	5.336	3.343
	k' (Pa · s ^m)	57.307	16.364	3.100	0.606	0.162
	m' (-)	0.395	0.483	0.632	0.755	0.874
	* r^2	0.996	0.998	1.000	1.000	1.000

*determination coefficient

온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. m 은 물질의 shear-thinning 특성의 정도를 표현하는 파라미터로서 $m \rightarrow 0$ 일수록 현저한 shear-thinning 거동을 보이며 $m \rightarrow 1$ 일수록 Newton 점성거동으로 이행됨을 의미한다. Table II의 결과로부터 바셀린은 온도가 증가함에 따라 shear-thinning 특성이 약화되어 그 유동특성이 Newton 거동으로 접근함을 알 수 있으며 이것은 앞에서 보고한 결과 (Fig. 1, Fig. 2 참조)와 잘 부합되는 경향이다. 이상의 분석으로부터 항복응력을 갖는 온도범위에서 바셀린의 유동거동의 정량적 평

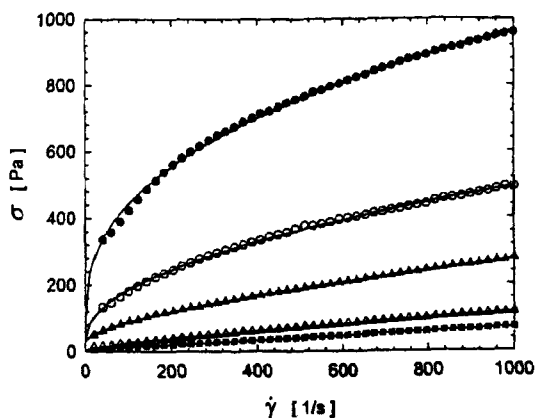


Fig. 8 — Newton plots for vaseline over the temperature range of 45~70°C.

●: 45°C, ○: 50°C, ▲: 55°C, △: 60°C, ■: 65°C, □: 70°C.

가를 위한 유동모델들의 적용성을 비교해 보면 Herschel-Bulkley 모델→Casson 모델→Bingham 모델의 순서를 갖는다고 할 수 있다.

한편 항복응력의 크기 및 shear-thinning 특성을 무시할 수 있는 45~70°C 온도범위에서의 바셀린의 유동거동은 Fig. 8과 같이 Newton 모델을 적용시켜 보았다. 45°C의 경우 Newton 모델은 낮은 전단속도 범위에서 실험치와 다소간의 편차를 나타내지만 400 1/s 이상의 높은 전단속도하에서는 실제 유동거동과 잘 일치하고 있다. 특히 50°C 이상의 고온영역에서는 Newton 모델에 의해 바셀린의 유동거동을 완벽하게 기술할 수 있음을 알 수 있다(참고로 50°C 이상에서의 $r^2=0.999$).

Table III은 45~70°C 온도범위에서 측정된 σ - $\dot{\gamma}$ 데이터에 각 유동모델을 회귀시켜 구한 물질파라미터 값들을 정리한 것이다. 다섯가지의 유동모델 모두 결정계수 r^2 의 값이 0.99 이상으로 바셀린의 유동거동을 정량적으로 잘 표현해 주고 있다.

우선 Newton 모델은 Fig. 8에서 설명한 바와 같이 45°C 이상의 고온영역에서 바셀린의 유동거동을 거의 완벽하게 기술할 수 있는 가장 간단한 모델로서의 가치가 인정된다. Ostwald-de Waele 모델과 Herschel-Bulkley 모델을 비교해 보면 항복응력 σ_{H-B} 의 크기가 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 각 온도에서 양 모델의 물질파라미터 k 와 k' , m 과 m' 는 서로 근접한 값을 가지며 특히 $k \approx k' \approx \eta$, $m \approx m' \rightarrow 1.0$ 의 결과로부터 양 모델은 Newton 점성거동을 나타내고 있음을 알 수

Table III — Material parameters of vaseline over the temperature range of 45~70°C

Model	Parameters	Temperature (°C)					
		45	50	55	60	65	70
Newton	η (Pa · s)	0.045	0.035	0.028	0.023	0.019	0.016
	$*r^2$	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Ostwald-de Waele	k (Pa · s ^m)	0.066	0.036	0.028	0.023	0.019	0.016
	m (-)	0.941	0.999	1.000	1.000	1.002	1.002
	$*r^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	1.000	0.999
Bingham	σ_B (Pa)	1.222	0.249	0.142	0.096	0.059	0.045
	η_{BP} (Pa · s)	0.043	0.033	0.028	0.023	0.019	0.016
	$*r^2$	1.000	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999
Casson	σ_C (Pa)	0.140	0.028	0.027	0.025	0.012	0.011
	η_{CP} (Pa · s)	0.039	0.033	0.026	0.022	0.017	0.015
	$*r^2$	1.000	0.999	0.999	0.998	0.998	0.998
Herschel-Bulkley	σ_{H-B} (Pa)	1.341	0.963	0.682	0.416	0.413	0.348
	k' (Pa · s ^m)	0.041	0.023	0.020	0.019	0.012	0.011
	m' (-)	1.008	1.058	1.047	1.025	1.067	1.057
	$*r^2$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

*determination coefficient

있다. 또한 Bingham 모델과 Casson 모델의 경우도 항복응력 σ_B 및 σ_C 의 크기를 무시할 수 있으므로 각 온도에서의 소성점도는 $\eta_{BP} \approx \eta_{CP} \approx \eta$ 가 되어 결국 Newton 점성모델로 전환된다. 이상으로부터 45°C 이상의 고온영역에서의 바셀린은 Newton 점성거동을 나타내는 완전 점성유체로서의 취급이 가능함을 확인할 수 있으며 이것은 앞에서 보고한 경향(Fig. 3, Fig. 4 참조)과 완전히 일치하는 결과이다.

고 찰

전단속도 및 온도에 의존하는 바셀린의 유동특성은 내부구조의 변화로 설명될 수 있다. 바셀린은 C_nH_{2n+2} 의 조성을 가진 포화탄화수소로서 미결정의 고체 탄화수소(n-paraffin)가 액체 탄화수소(iso, isocyclic paraffins) 중에 분산되어 반고체상의 겔(gel)을 형성하고 있다. 이러한 겔의 구조는 3차원적 망상구조(three-dimensional network structure)로서 액체 탄화수소를 포위하여 움직이지 못하게 한다. 그러나 이 구조가 파괴되면 외부 자극에 대한 내부 저항력이 약화되어 유동이 발생하게 된다.^{4,5)}

즉 바셀린의 겔구조에 의해 형성된 3차원 망목구조를 유지하는 응집력으로 인하여 낮은 전단속도 또는 낮은 전단응력하에서는 탄성적 성질이 우세하게 작용하므로 유동이 발생하지 않으며 항복응력을 갖게 된다. 그러나 항복응력 이상의 큰 응력이 바셀린에 작용하게 되면 이러한 망목구조는 부분적으로 파괴가 진행되며 결과적으로 전단속도가 증가할수록 바셀린이 유동하는데 대한 저항력이 저하되어 shear-thinning 거동을 보인다. 특히 전단속도의 계속적인 증가는 망목구조를 완전히 파괴시키기 때문에 높은 전단속도 영역에서는 Newton 거동이 나타나게 된다.

바셀린의 유동거동에 미치는 온도의 영향을 고찰해 보면 다음과 같다. 온도가 증가할수록 바셀린 내에 존재하는 입자들간의 응집력은 약화되며, 이는 전단속도 증가에 따른 영향과 동일하게 바셀린의 망목구조를 파괴한다. 결과적으로 온도가 증가할수록 Fig. 9와 같이 Bingham 모델, Casson 모델 및 Herschel-Bulkley 모델로부터 구한 항복응력(σ_B , σ_C 및 σ_{H-B})은 점차로 감소하며, 특히 45°C 이상의 고온영역에서는 항복응력이 나타나지 않는다. 이는 바셀린의 용점이 조성 비율에 따라 다소 차이가 있지만 38~54°C 정도이며, 용점 이상

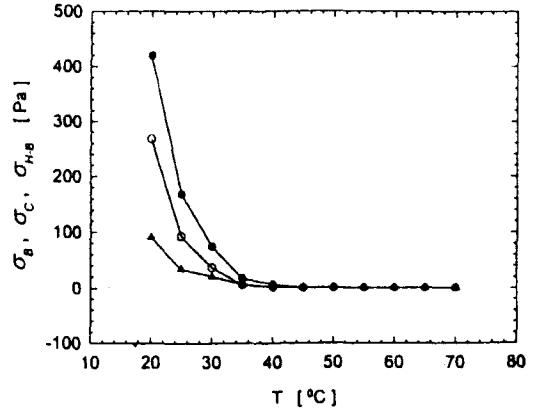


Fig. 9—Temperature dependence of yield stress for vase-line at three flow models.

●: Bingham, ○: Casson, ▲: Herschel-Bulkley.

의 온도에서는 내부구조가 완전히 파괴되어 외부 자극에 대해 유동이 즉각적으로 발생하기 때문이다. 따라서 본 연구에 사용한 바셀린의 용점은 45°C 부근임을 알 수 있다. 또한 이러한 온도 증가에 따른 유동특성의 변화 때문에 Fig. 4에서 보는 바와 같이 동일한 전단속도에서 45°C를 기준으로 서로 다른 활성화에너지를 갖게 된다. 즉 용점 이하의 온도범위에서는 온도가 증가할수록 내부구조의 파괴가 진행되어 현저한 점도의 저하가 발생하므로 결과적으로 큰 활성화에너지를 갖게 된다. 그러나 용점 이상의 높은 온도영역에서는 구조파괴에 의한 점도 저하의 영향은 나타나지 않으므로 용점 이하의 온도범위에 비해 작은 활성화에너지를 갖게 된다.

특히 온도 상승에 따른 내부구조의 파괴는 전단속도에 의한 구조파괴 정도를 감소시키게 되며 이로 인해 전단속도가 증가할수록 나타나는 shear-thinning 거동은 온도가 증가함에 따라 점차 완화된다. 이러한 이유로 바셀린은 낮은 온도범위에서는 의사소성 유동거동을 나타내지만 용점 이상의 높은 온도영역에서는 Newton 점성거동을 보인다.

반면에 전단속도의 증가에 따른 내부구조의 파괴는 온도 증가에 의한 구조파괴 정도를 감소시킨다. 즉 동일한 전단속도에서 유동특성의 온도의존성은 전단속도가 증가할수록 감소한다. 따라서 Fig. 4에서 보는 바와 같이 45°C 이하의 온도범위에서는 전단속도가 증가할수록 유동의 활성화에너지는 감소하며, 용점 이상의 높은 온도영역에서는 온도에 의한 구조의 완전한 파괴가 진행되어 전단속도 증가에 따른 구조파괴는 일어나지 않으므로 전단속도에 의존하지 않는 일정한 활성화에너

지를 갖게 된다.

결 론

본 연구에서는 회전형 레오미터를 사용하여 정상전단 변형하에서 발생하는 바셀린의 유동특성을 측정하였다. 이로부터 유동거동의 전단속도 및 온도의존성을 파악하였다. 그리고 온도 증가에 따른 유동거동의 변화를 해석하기 위해 몇가지 유동모델의 적용성을 검토하였다. 나아가서 이들 유동모델의 각종 물질파라미터 값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 유동특성을 정량적으로 평가하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 45°C 이하의 온도범위에서 바셀린은 항복응력을 갖는 점소성 유체이며 전단속도가 증가할수록 shear-thinning 거동을 나타낸다. 그러나 높은 전단속도 영역에서는 shear-thinning 특성이 약화되어 Newton 점성거동으로 이행한다.

2. 온도가 증가할수록 바셀린의 항복응력 및 shear-thinning 특성은 감소하여 보다 낮은 전단속도에서 Newton 거동이 발생한다. 특히 45°C 이상의 고온영역에서는 순수한 Newton 점성거동을 보이는 완전 점성 유체로 간주할 수 있다.

3. 바셀린의 유동거동은 45°C를 기준으로 서로 다른 온도의존성을 나타낸다. 즉 45°C 보다 낮은 온도범위에서는 그보다 높은 온도영역에서의 유동에 비해 더욱 큰 온도의존성을 가지며 유동에 필요한 활성화에너지도 증가한다. 그러나 전단속도가 증가할수록 활성화에너지는 점차 감소한다. 한편 45°C 이상의 온도영역에서의 활성화에너지는 전단속도에 의존하지 않고 일정한 값을 갖는다.

4. Herschel-Bulkley 모델은 항복응력이 존재하는 온도영역에서의 바셀린의 유동거동을 완전하게 기술할 수 있다. 또한 Casson 모델은 Bingham 모델에 비해 우월한 적용성을 나타내나 양자 모두 온도가 증가함에 따라 적용성은 향상된다. 한편 45°C 이상의 고온영역에서는 Newton 모델에 의해 바셀린의 유동거동은 완벽하게 표기될 수 있다.

감사의 말씀

본 논문은 보건복지부의 1994년도 신약개발연구지원

사업(현재의 보건의료기술 연구개발사업)과제 수행을 통해 얻어진 연구 결과의 일부를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 관계 당국에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

문 헌

- 1) Barry, B. W. : *Advances in Pharmaceutical Science*. Vol. 4, Bean, H. S., Beckett, A. H. and Carless, J. E. ed., Academic Press, New York, p. 1 (1974).
- 2) Schott, H. : *Remington's Pharmaceutical Sciences*. Mark Publishing, Easton Pa., p. 310 (1975).
- 3) Jinescu, V. V. : The rheology of suspensions. *Intern. Chem. Eng.* **14**, 397 (1974).
- 4) Boylan, J. C. : Rheological study of selected pharmaceutical semisolids. *J. Pharm. Sci.* **55**, 710 (1966).
- 5) Fu, R. C. C. and Lidgate, D. M. : Characterization of the shear sensitivity property of petrolatum. *J. Pharm. Sci.* **74**, 290 (1985).
- 6) Planas, M. D., Rodriguez, F. G., Maximinno, R. B. and Dominguez, J. V. H. : Thixotropic behavior of a microcrystalline cellulose-sodium carboxymethylcellulose gel. *J. Pharm. Sci.* **77**, 799 (1988).
- 7) eThurston, G. B. and Martin, A. : Rheology of pharmaceutical systems-Oscillatory and steady shear of non-Newtonian viscoelastic liquids. *J. Pharm. Sci.* **67**, 1499 (1978).
- 8) Davis, S. S. : Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids I-Ointment bases. *J. Pharm. Sci.* **58**, 412 (1969).
- 9) Davis, S. S. : Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids II-Creams. *J. Pharm. Sci.* **58**, 418 (1969).
- 10) Davis, S. S. : Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids III-Nondestructive oscillatory testing. *J. Pharm. Sci.* **60**, 1351 (1971).
- 11) Radebaugh, G. W. and Simonelli, A. P. : Application of dynamic mechanical testing to characterize the viscoelastic properties of powder-filled semisolids. *J. Pharm. Sci.* **73**, 590 (1984).
- 12) Davis, S. S. : Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids IV-Destructive oscillatory testing. *J. Pharm. Sci.* **60**, 1356 (1971).

- 13) Kobayashi, M., Ishikawa, S. and Samejima, M. : Application of nonlinear viscoelastic analysis by the oscillation method to some pharmaceutical ointments in the Japanese pharmacopeia. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 4468 (1982).
- 14) Samyn, J. C. : An industrial approach to suspension formulation. *J. Pharm. Sci.* **50**, 517 (1961).
- 15) Barry, B. W. and Grace, A. J. : Rheological and sensory evaluation of work softening and recovery of pharmaceutical white soft paraffins. *J. Pharm. Sci.* **60**, 1198 (1971).
- 16) Patel, A. K., Rowe, R. C., McMahon, J. and Stewart, R. F. : An investigation of the structural changes occurring in a cetostearyl alcohol/cetrimide/water gel after prolonged low temperature(4°C) storage. *J. Pharm. Pharmacol.* **37**, 899 (1985).
- 17) Henderson, N. L., Meer, P. M. and Kostenbauder, H. B. : Approximate rates of shear encountered in some pharmaceutical processes. *J. Pharm. Sci.* **50**, 788 (1961).
- 18) Boylan, J. C. : Rheological estimation of the spreading characteristic of pharmaceutical semisolids. *J. Pharm. Sci.* **56**, 1164 (1967).
- 19) Barry, B. W. and Grace, A. J. : Investigation of semisolid lipophilic preparations by small strain and continuous shear viscometry and their application to texture profile. *J. Pharm. Sci.* **60**, 814 (1971).
- 20) Idson, B. : Precutaneous absorption. *J. Pharm. Sci.* **64**, 901 (1975).
- 21) Setnikar, I., Gal, G. and Fantelli, S. : Rheologic studies on dermatologic lotions. *J. Pharm. Sci.* **57**, 671 (1968).
- 22) Eccleston, G. M., Barry, B. W. and Davis, S. S. : 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 (1973).
- 23) Eccleston, G. M. : Structure and rheology of cetomacrogol creams-The influence of alcohol chain length and homologue composition. *J. Pharm. Pharmacol.* **29**, 157 (1977).
- 24) Hamill, R. D. and Petersen, R. V. : Effects of aging and surfactant concentration on the rheology and droplet size distribution of a nonaqueous emulsion. *J. Pharm. Sci.* **55**, 1269 (1966).
- 25) Hamill, R. D. and Petersen, R. V. : Effect of surfactant concentration on the interfacial viscosity of a nonaqueous system. *J. Pharm. Sci.* **55**, 1274 (1966).
- 26) Radebaugh, G. W. and Simonelli, A. P. : Relationship between powder surface characteristics and viscoelastic properties of powder-filled semisolids. *J. Pharm. Sci.* **74**, 3 (1985).
- 27) Ishikawa, S., Kobayashi, M. and Samejima, M. : Powder-filled semisolids-Influence of powder addition to vaseline on the rheological properties. *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 1355 (1989).
- 28) Planas, M. D., Garcia, C. R., Dominguez, J. V. H., and Maximino, R. B. : Thixotropy of different concentrations of microcrystalline cellulose-Sodium carboxymethyl cellulose gels. *J. Pharm. Sci.* **80**, 75 (1991).
- 29) Barry, B. W. : Continuous shear, viscoelastic and spreading properties of a new topical vehicle. FAPG base. *J. Pharm. Pharmacol.* **25**, 131 (1973).
- 30) Kim, J. H., Song, K. W., Lee, J. O. and Lee, C. H. : Studies on the flow properties of semi-solid dosage forms (I)-Steady shear flow behavior of toothpastes. *J. Kor. Pharm. Sci.* **25**, 213 (1995).
- 31) Mezger, T. : *A Little Course in Rheology Part 1-Rotation*. Phycia, Stuttgart, p. 72 (1991).
- 32) Ostwald, W. : Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskosität disperser systeme (I). *Kolloid-Z* **36**, 99 (1925).
- 33) de Waele, A. : Viscometry and plastometry. *J. Oil and Colour Chem. Assoc.* **6**, 33 (1923).
- 34) Bingham, E. C. : *Fluidity and Plasticity*. McGraw-Hill, New York (1922).
- 35) Casson, N. : *Rheology of Disperse Systems*. C. C. Mill ed., Pergamon Press, London, p. 84 (1959).
- 36) Herschel, W. H. and Bulkley, R. : Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solution. *Proc. Am. Soc. Test. Mat.* **26(II)**, 621 (1926).
- 37) Andrade, E. N. da C. : A theory of the viscosity of liquids-Part I. *Phil. Mag. S. 7.* **17**, 497 (1934).
- 38) Andrade, E. N. da C. : A theory of the viscosity of liquids-Part II. *Phil. Mag. S. 7.* **17**, 698 (1934).