

정상전단유동장에서 반고형 연고기제(바셀린)의 레올로지 거동

송기원[†] · 김윤정* · 이치호*

부산대학교 공과대학 응용화학공학부, * 부산대학교 약학대학 제약학과
(2007년 5월 14일 접수 · 2007년 6월 8일 승인)

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

Ki-Won Song[†], Yoon-Jeong Kim* and Chi-Ho Lee*

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

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

(Received May 14, 2007 · Accepted June 8, 2007)

ABSTRACT – Using a strain-controlled rheometer [Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II)], the steady shear flow properties of a semi-solid ointment base (vaseline) have been measured over a wide range of shear rates at temperature range of 25 ~ 60°C. In this article, the steady shear flow properties (shear stress, steady shear viscosity and yield stress) were reported from the experimentally obtained data and the effects of shear rate as well as temperature on these properties were discussed in detail. In addition, several inelastic-viscoplastic flow models including a yield stress parameter were employed to make a quantitative evaluation of the steady shear flow behavior, and then the applicability of these models was examined by calculating the various material parameters (yield stress, consistency index and flow behavior index). Main findings obtained from this study can be summarized as follows: (1) At temperature range lower than 40°C, vaseline is regarded as a viscoplastic material having a finite magnitude of yield stress and its flow behavior beyond a yield stress shows a shear-thinning (or pseudo-plastic) feature, indicating a decrease in steady shear viscosity as an increase in shear rate. At this temperature range, the flow curve of vaseline has two inflection points and the first inflection point occurring at relatively lower shear rate corresponds to a static yield stress. The static yield stress of vaseline is decreased with increasing temperature and takes place at a lower shear rate, due to a progressive breakdown of three dimensional network structure. (2) At temperature range higher than 45°C, vaseline becomes a viscous liquid with no yield stress and its flow character exhibits a Newtonian behavior, demonstrating a constant steady shear viscosity regardless of an increase in shear rate. With increasing temperature, vaseline begins to show a Newtonian behavior at a lower shear rate range, indicating that the microcrystalline structure is completely destroyed due to a synergic effect of high temperature and shear deformation. (3) Over a whole range of temperatures tested, the Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk, and Heinz-Casson models are all applicable and have an almostly equivalent ability to quantitatively describe the steady shear flow behavior of vaseline, whereas the Bingham, Casson, and Vocadlo models do not give a good ability.

Key words – Semi-solid ointment base (vaseline), Rheological behavior, Steady shear flow properties, Yield stress, Steady shear viscosity, Viscoplastic flow models

반고형 제제(semi-solid dosage forms)의 일종인 연고제는 피부, 점막 등 국소에 적용하는 것을 목적으로 하는 외용제로서 그 역학적 특징은 낮은 온도와 작은 크기의 외력 하에서는 탄성적 특성이 강한 고체적(solid-like) 성질을 나타내는 반면에 높은 온도와 큰 크기의 외력 하에서는 점성적 특성이 강한 액체적(liquid-like) 성질을 나타내는 복잡한 레올로지 거동(rheological behavior) [또는 점탄성 거동(viscoelastic behavior)]을 보이고 있는 점에 있다.^{1,2)} Hooke의 탄성법칙을

기초로 한 탄성고체역학에서는 고체의 역학적 성질을 탄성계수의 크기로서 나타낼 수 있고 Newton의 점성법칙으로부터 출발한 점성유체역학에서는 유체의 점성계수로서 그 역학적 성질을 판단할 수 있다. 그러나 반고형 연고제는 이들의 중간적 위치에 존재하는 물질로서 작용하는 외력의 크기 또는 적용되는 온도에 따라 탄성적 변형(elastic deformation)을 하기도 하고 점성적 유동(viscous flow)을 나타내기도 한다. 이러한 복잡한 성질을 갖는 물질계의 역학적 거동 파악은 변형과 유동에 관한 종합적 학문인 레올로지(rheology)의 관점에서의 접근방법을 통해서만 가능하다.

반고형 연고제의 레올로지 특성에 관한 연구는 그 물리화

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

학적 안정성,^{3,4)} 관능 평가,⁵⁻⁸⁾ 피부표면으로의 확산 및 피부 내부로의 침투⁹⁾ 등과 관련하여 실용적으로 그 중요성이 크게 인식되고 있다. 또한 반고형 연고제의 레올로지 특성으로부터 제조과정 중에 발생하는 가열, 냉각, 혼합, 교반, 압축 등의 조작에 의한 조건변화가 유동특성에 미치는 영향을 평가하여 최적의 공정 조건을 결정할 수 있다. 그리고 반고형 연고제의 레올로지 특성 파악은 조성성분, 입자형상 및 입자 분포 등에 따른 물성의 변화 뿐만 아니라 약물의 생체이용률에 미치는 영향을 예측할 수 있으며 나아가서 제제의 제조시 또한 실제 사용시에 있어서 점조도(consistency)나 점탄성(viscoelasticity)과 같은 역학적 성질을 일정하게 재현시키는데 기여할 수 있다.¹⁰⁾

특히 레올로지의 관점에서의 관능평가(sensory evaluation)는 제품을 피부에 적용시키는 과정에서 발생하는 여러 상황의 메카니즘 연구에도 사용되어 소비자가 느끼는 생산품에 대한 심리적 판단(psychological decision)을 사전에 예측할 수 있다. 피부에 연고제 등을 적용하는 과정은 (1) 용기(또는 튜브)로부터 제품을 덜어내서(또는 짜내서), (2) 피부에 묻히고, (3) 손으로 피부에 도포한 후, (4) 피부에 남아 있는 연고에 대한 인상을 느끼는 과정으로 분류할 수 있다. 이때 (4)의 과정은 물질의 지용성 또는 수용성 여부에 크게 의존할 것이고, (2) 및 (3)의 과정은 각각 연고제의 점조도 및 도포성(spreadability)의 영향이 크게 작용할 것이다. 점조도는 물질이 갖는 견고성(firmness)의 일종으로서 연고제에 대한 소비자의 초기인상(initial sensation)을 좌우하며 낮은 전단속도에서의 항복응력(yield stress)과 밀접한 관련을 맺고 있다. 한편 도포성은 연고제를 피부에 바르는 과정에서 느끼는 인상으로서 높은 전단 속도에서의 유동특성과 깊은 관련이 있다.

전술한 바와 같이 연고제의 레올로지 특성에 관한 연구는 제품의 제조과정 뿐만 아니라 생산된 제품의 실제 사용시에 접하게 되는 여러 가지 상황의 정량적 예측을 통해 제품의 품질개선에 절대적 기여를 할 수 있게 된다. 이러한 목적을 위해 수행되어 온 연구방법을 개괄하면 크게 다음과 같은 해석방법이 시도되고 있다.

첫 번째 방법은 내부구조를 파괴시키지 않을 정도의 작은 크기의 변형하에서 발생하는 반고형 제제의 선형 점탄성 거동(linear viscoelastic behavior)을 해석하기 위해 일정한 응력하에서의 크리프 특성(creep properties) 및 주기적 진동전단유동장(periodically oscillatory shear flow fields)에서의 동적 점탄성(dynamic viscoelastic properties)을 측정하는 것이다.¹¹⁻²²⁾

두 번째는 반고형 제제와 같은 분산계(disperse systems)를 대상으로 가장 많이 이용되는 방법으로서 정상전단유동

장(steady shear flow fields)에서의 정상유동특성(steady shear flow properties)의 전단속도 및 시간의존성을 조사하여 분산입자의 응집력에 의해 형성된 구조의 파괴와 재형성 과정을 파악하는 것이다.²³⁻²⁶⁾

마지막으로 대진폭 진동전단변형하에서 발생하는 반고형 물질의 비선형 점탄성 거동(nonlinear viscoelastic behavior)을 해석하는 방법을 들 수 있다.^{27,28)} 비선형 점탄성 거동은 변형의 크기 또는 변형속도가 증가할 때 나타나는 특성으로서 선형 점탄성 거동과는 달리 응력과 변형량간의 선형성이 사라지며 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대한 응력파형(stress wave)이 일정한 주기를 갖는 비정현파(nonsinusoidal wave)로 나타나게 된다.^{29,30)}

이상의 해석방법들 중에서 첫 번째 방법인 동적 점탄성에 관한 기초적 연구는 물질고유의 내부구조를 파괴시키지 않는 평형상태에서의 반고형 제제의 구조를 파악하려는 것으로서 물질구조와 레올로지 특성과의 관계를 정립하고자 하는 학문적인 관점에서는 중요한 의미를 갖는다.³¹⁻³³⁾ 그러나 실제 반고형 제제의 제조 및 사용시에는 큰 크기의 변형량 및 빠른 변형속도하에서 유동하게 되므로 물질의 내부구조 파괴는 불가피하게 되며 이러한 경우에는 두 번째 또는 세 번째 방법인 정상유동특성 및 비선형 점탄성 거동 파악이 더욱 큰 의미를 갖게 된다.³⁴⁻³⁶⁾

정상유동특성은 정상전단유동장에서 나타나는 물질의 전단응력 또는 정상류점도의 전단속도 의존성을 의미한다. 의약품의 제조·가공공정에 있어서 주약물은 큰 크기와 빠른 속도의 변형을 받게 되므로 높은 전단속도 영역에서의 정상유동거동은 공정특성을 이해함에 있어서 대단히 중요하다.

한편 반고형 제제의 정상유동특성에 미치는 각종 요인들 중에서도 온도 의존성은 제조과정 중에 발생하는 유동거동 및 내부구조 파괴와 물성변화간의 관계를 규명하기 위해 파악되어야 할 가장 중요한 정보라고 할 수 있다.

이에 관련된 초기 연구로서 Boylan³⁷⁾은 20~35°C의 온도 범위에서 여러 가지 반고형 제제의 정상유동특성을 평가하여 온도가 증가할수록 점도, 항복응력 및 식소트로피 거동(thixotropic behavior)은 점차 감소하며 35°C에서는 대부분의 반고형 제제가 서로 유사한 유동거동을 나타낸다는 결과를 보고하였다. 온도증가에 따른 이러한 유동특성의 감소거동은 저자들의 연구를 통해서도 확인된 바 있다.^{1,2)}

특히 Fu와 Lidgate³⁸⁾는 바셀린의 유동거동에 미치는 온도의 영향을 조사한 결과 45°C 이상의 온도영역에서는 식소트로피 거동이 거의 발생하지 않으며 그 이유로서 고온 영역에서는 외부자극에 민감한 바셀린 내부의 미세구조가 더 이상 존재하지 않기 때문이라고 설명하였다.

본 연구의 목적은 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고형 연고기제의 정상유동특성을 체계적으로 규명함에 있다. 이를 위해 점탄성 물질 전용의 스트레인 제어방식 회전형 레오메트리 시스템을 사용하여 대표적 연고기제인 바셀린에 대해 정상전단유동장에서의 유동특성을 25~60°C의 온도영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 얻어진 정상유동특성(전단응력, 정상전단점도, 항복응력 등)을 보고하고 이에 미치는 전단속도 및 온도의 영향을 상세히 고찰하였다. 그리고 온도증가에 따른 유동거동의 변화를 해석하기 위해 항복응력의 항을 갖는 몇 가지 점소성 유동모델(viscoplastic flow models)을 채택하여 이들 모델의 적용성에 대해 비교·검토하였다. 나아가서 유동모델에 포함된 각종 물질 파라미터 값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 정상유동거동을 정량적으로 평가하였다.

실험 방법

시 료 (반고형 연고기제)

본 연구에서는 현재 국내에서 시판중인 Sung-Kwang Co.의 백색 바셀린을 시료로 사용하였다. 바셀린은 피부에 국소적으로 작용하는 표피성 기제로서 대부분의 제제 또는 화장품의 연고 제형에서 가장 중요한 기본 성분이라고 할 수 있으며 연고제조시 바셀린 내부로 내상이 분산되어야 하므로 혼합이나 기계적 전단을 가하여 원하는 균질성을 얻게 된다. 따라서 바셀린의 레올로지 특성은 제조된 연고의 품질에 큰 영향을 미치며 제조공정에 있어서도 중요한 의미를 갖는다. 나아가서 바셀린의 성질을 이해하고 규명하는 것은 모든 반고형 연고제의 제조과정부터 보존과정을 거쳐 실제 사용시 까지의 전 과정에서 실질적으로 중요한 기초자료를 제공할 수 있을 것이다.

바셀린은 겔(gel)의 구조를 형성하는 고체 및 액체 탄화수소[solid and liquid hydrocarbons(보통 iso and ring paraffins)]로 구성되어 있다고 알려져 있다.³⁹⁾ 이러한 겔의 구조는 3차원적 망상구조(three-dimensional network structure)로 예상되며 액체 탄화수소를 포위하여 움직이지 못하게 한다.⁴⁰⁾ 그러나 이 구조가 파괴되면 액체 탄화수소가 유출되어 유동이 발생하게 된다. 전술한 바와 같이 대부분의 연고 제형에서 바셀린 내부로 내상이 분산되어 원하는 균질성을 부여하게 된다. 이때 액체 탄화수소의 분리 또는 구조의 불균일성과 같은 연고 제조시에 발생하기 쉬운 문제들은 바셀린의 레올로지 특성과 직접적으로 관련되어 있다. 따라서 연고의 제조공정에 있어서도 바셀린의 유동특성에 대한 이해가 필수적으로 요구된다.

측정 시스템

바셀린의 정상유동특성 측정에는 Rheometrics Inc.(USA)의 점탄성 물질 전용 레오메트리 시스템인 Dynamic Analyzer(모델명: RDA II)를 사용하였다. RDA II는 시료에 정상전단변형 또는 진동전단변형을 부여하여 이때 발생하는 전단응력을 토오크 측정치로부터 검출해 냄으로서 정상유동특성 및 동적 점탄성을 평가하는 측정장비이다.

RDA II는 기본적으로 Test Station, Control Computer, System Control Unit 및 Test Control/Analysis Station의 네 가지 요소에 의해 구성되어 있다. Test Station은 시료에 정상전단 또는 정형적 진동전단을 인가할 수 있는 Steady/Dynamic Actuator, 시료가 나타내는 응력(또는 토오크)을 측정하는 FRT(Force Rebalance Transducer), 시료가 놓여지는 Sample Loading Part, 그리고 시료의 온도를 제어하는 부가적인 온도조절장치로 구성되어 있다. Sample Loading Part의 기하학적 형상으로는 원추원판형, 평행원판형 및 공축원통형의 세 종류를 채용하고 있다. 이들의 한쪽 부위는 Actuator에 연결되어 있어 Actuator에 의해 발생된 변형을 시료에 전달하게 되며 다른 한쪽 부위는 Transducer에 연결되어 있어 시료가 나타내는 응력을 측정할 수 있게 되어 있다. Actuator는 기계적 연결부품을 채용하지 않고 직접 구동 방식에 의해 작동되므로 측정시 오차의 요인을 최대한 배제시킬 수 있다.

Control Computer는 측정시의 변형, 각주파수 및 온도를 제어하고 읽어들이는 데이터의 수치해석 기능을 수행한다. 즉 변형 및 응력파형을 90° 위상차를 갖는 두가지의 기준 정현파를 사용하여 보정함으로써 동적 점탄성 성분을 유도해 낸다. System Control Unit는 Actuator 제어용 서보 증폭기를 내장하고 있으며 RDA II 본체에 전력을 공급하는 역할을 담당한다. 그리고 Test Control/Analysis Station은 실험조건을 제어하고 실험 데이터의 저장, 분석 및 출력을 수행한다.

측정방법 및 실험조건

정상유동특성의 전단속도 의존성을 조사하기 위해 시간 t 에 따라 전단속도를 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000 \text{ 1/s}$ 의 범위에서 대수 스케일(logarithmic scale)에 따라 단계적으로 증가시키면서 이에 대한 전단응력 및 점도를 측정하였다. 동일한 실험을 $T = 25 \sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 5°C 간격으로 여덟 가지 온도에서 실시하여 정상유동특성의 온도 의존성을 동시에 파악하였다.

이상의 실험에서 RDA II 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $R = 25 \text{ mm}$ 의 평행원판형(parallel plates)을 사용하였으며 측정시 두 원판 사이의 간격은 $H = 1 \text{ mm}$ 로 일정하게 유

지하였다. 또한 바셀린은 측정 중에 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시마다 새로운 시료를 사용하였다. 그리고 시료충진에 의한 잔류응력이 존재하지 않도록 시료가 평형상태로 안정화되기 위한 충분한 시간(1 hr)을 부여하였고 시료가 온도평형 상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

계산식

RDA II에 의한 시료의 정상유동특성은 레오메트리 시스템의 측정부 간격에 시료를 충전시킨 뒤 측정부의 한쪽 부위에 일정방향의 회전(정상전단유동)을 인가시켜 이때 시료가 나타내는 응답(전단응력)으로부터 계산되며 응력은 트랜스듀서에 의한 토크 측정치로부터 구해진다.

정상전단유동장에서의 시료의 점도 $\eta(\dot{\gamma})$ [P]는 다음과 같은 관계식에 의해 계산된다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{K \times M}{\dot{\gamma}} \tag{1}$$

여기서 M 은 토크 측정치(gf·cm), $\dot{\gamma}$ 은 전단속도(1/s), 그리고 K 는 장치정수이다.

측정부의 기하학적 형상이 평행원판계의 경우 장치정수 및 전단속도는 다음과 같이 주어진다.

$$K = \frac{2 \times 980.7}{\pi(R/10)^3} \tag{2}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{H} \tag{3}$$

여기서 R 은 원판의 반경(mm), H 는 두 원판사이의 간격(mm), 그리고 Ω 는 원판의 회전속도(rad/s)이다.

결과 및 고찰

정상유동거동의 전단속도 및 온도 의존성

Figure 1은 T=25~60°C의 온도범위에서 측정된 바셀린의 유동곡선(전단응력 과 전단속도의 관계)을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 증가할수록 동일한 전단 속도에서의 전단응력은 점차 감소하지만 T=40~45°C를 경계로 하여 온도범위에 따라 바셀린의 유동거동은 현저한 차이를 나타내고 있다.

T=25~40°C의 온도범위에서는 전단속도가 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 으로 감소함에 따라 전단응력은 어떤 일정치에 접근하려는 경향을 나타내고 있으며 이로부터 T=40°C 이하의 온도영역에서의 바셀린은 상당한 크기의 항복응력을 보유하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 항복응력보다 작은 크기의 전단응력하

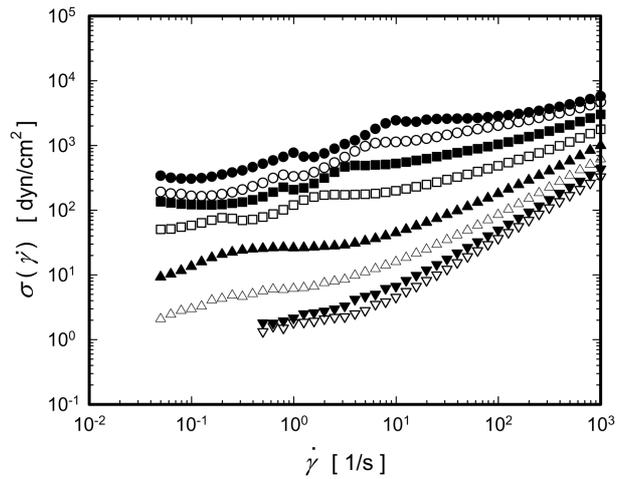


Figure 1—Flow curves for vaseline at various temperatures. Key: ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C, △; 50°C, ▼; 55°C, ▽; 60°C.

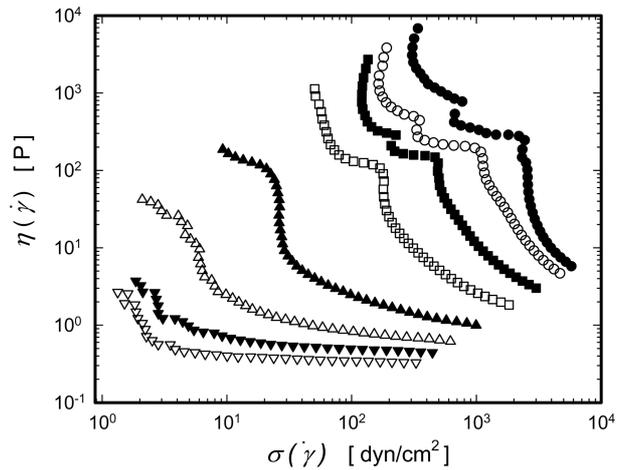


Figure 2—Steady shear viscosity as a function of shear stress for vaseline at various temperatures. Key: ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C, △; 50°C, ▼; 55°C, ▽; 60°C.

에서는 바셀린의 역학적 성질이 탄성고체에 가까운 특징에 의해 지배되고 있음을 의미하며(유동이 발생하지 않음) 항복 응력보다 큰 크기의 전단응력이 작용해야 비로소 점성액체로서의 유동거동으로 전환함을 뜻한다. 이에 비해 T=45°C 이상의 온도영역에서는 전단속도가 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 으로 감소함에 따라 전단응력이 계속 감소하는 사실로부터 이 온도영역에서는 바셀린의 항복응력이 존재하지 않음을 알 수 있다.

이상과 같은 경향은 Figure 2에 나타낸 바와 같이 정상류 점도를 전단응력의 함수로 도시하면 더욱 명확히 이해할 수 있다. 즉 그림에서 보는 바와 같이 T=25~40°C의 온도영역에서는 정상류 점도가 비교적 낮은 전단응력 범위로 이동하

면서 궁극적으로는 무한대의 값을 향해 계속 증대됨을 나타내고 있으며 이것이 바로 항복응력의 실재를 입증하고 있는 결과라고 할 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 이러한 양식의 유동곡선은 전단응력이 작은 방향으로 이동하는 결과로부터 온도증가에 따른 항복응력의 감소를 확인할 수 있다. 이와 같은 유동특성은 전형적 점탄성 물질을 대표하는 고분자 농후계(용융물 또는 농후용액)에서는 찾아볼 수 없는 현상으로서⁴¹⁾ 바셀린과 같은 겔 또는 분산계 특유의 유동거동이라고 할 수 있다.⁴²⁾

반면에 T=45°C 이상의 온도범위에서는 전술한 경향이 나타나지 않는 사실로부터 바셀린의 유동거동은 T=40~45°C의 온도범위를 경계로 서로 다른 메커니즘에 의해 설명할 필요가 있음을 예상할 수 있다. 이하에서는 이러한 추론에 따라 바셀린의 유동특성을 고찰하기로 한다.

Figure 1의 결과를 자세히 살펴보면 T=40°C 이하의 온도 범위에서 얻어진 바셀린의 유동곡선은 두 개의 변곡점을 갖고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 사실을 더욱 명확히 확인하기 위하여 T=25~40°C의 온도범위에서 바셀린의 유동곡선을 전단응력과 전단속도의 선형 스케일(linear scale)로 다시 도시해 보았으며 Figure 3은 그 결과를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 각 온도에서의 유동곡선이 갖는 낮은 전단속도에서의 첫 번째 변곡점은 소위 spur point에 해당함을 알 수 있다. Spur point는 시간에 의존하는 유동특성을 갖는 물질의 3차원적 겔 구조에 기인하여 나타나는 특징으로서 물질의 초기 항복치가 유달리 큰 값을 갖는 현상을 말한다. Barry⁴³⁾는 spur point를 복잡한 구조를 갖는 물질에 존재하는 정적 항복응력(static yield value)이라고 정의하고 이 값 이하의 응력에서는 유동발생에 요구되는 시간 스케일이 매우 길어진다는 것을 의미한다고 설명하였다.

또한 Figure 1에서 볼 수 있듯이 전단응력이 spur point에 도달할 때까지는 바셀린의 3차원적 망상구조의 응집력에 의해 유동곡선의 기울기가 서서히 증가하다가 이 값 이상에서는 그 기울기가 급격히 증가하고 있다. 이러한 정적 항복응력은 온도가 증가할수록 감소하고 있으며 이는 온도증가에 따라 바셀린의 3차원적 망상구조가 점차적으로 파괴됨을 의미한다. 이하에서는 이에 대해 상세히 고찰해 보기로 한다.

바셀린은 n, iso 및 isocyclic paraffin의 복합체로서 이들의 조성비에 따라 그 유동특성이 좌우되며 구조의 변화는 주로 iso-paraffin의 조성에 의존한다고 생각된다.⁴⁴⁾ Iso-paraffin의 존재로 인해 더욱 미세한 겔 구조를 형성하게 되고 입자의 크기가 작아질수록 바셀린의 점도 또한 증가하게 된다. 따라서 낮은 전단속도와 낮은 온도영역에서는 iso-paraffin의 농도가 n 및 isocyclic paraffin에 비하여 상대적으로 높은

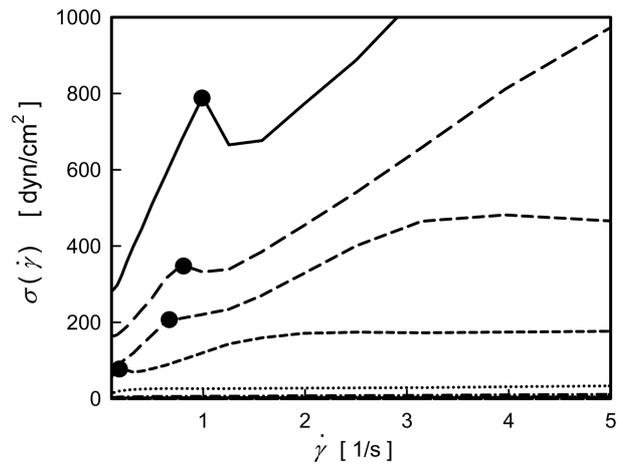


Figure 3—Shear stress vs. shear rate for vaseline at various temperatures plotted by a linear scale.
key : —; 25°C, - - -; 30°C, - · - ·; 35°C, · · · · ·; 40°C, - · - · - ·; 45°C, · · · · ·; 50°C

상태이나 전단속도와 온도가 증가할수록 iso-paraffin의 조성이 파괴되어 미세결정구조의 미세입자가 파괴되면서 점도의 감소를 초래한다고 할 수 있다. 그리고 급격히 증가한 유동곡선의 기울기는 두 번째 변곡점 이후에는 다시 감소하게 된다. 이는 바셀린의 일부 구조파괴가 spur point 이후에 활발해졌다가 파괴되지 않고 남아 있는 3차원적 망상구조의 응집력에 기인한 탄성력에 의하여 바셀린의 구조파괴와 수복이 평형상태에 도달하게 되는 것으로 판단된다. 이러한 유동 현상은 T=40°C까지의 온도영역에서 볼 수 있으며 온도가 증가할수록 더욱 낮은 전단속도 영역에서 두 개의 변곡점이 나타나게 되며 이는 온도가 증가하면서 바셀린의 구조파괴가 더욱 활발히 진행됨을 의미한다.

한편 T=45°C 이상의 온도영역에서는 spur point가 존재하지 않음을 알 수 있다(Figure 1 및 Figure 3 참조). 이로 부터 고온영역에서는 전단속도 뿐만 아니라 온도증가에 의해 바셀린의 미세결정구조가 파괴됐음을 알 수 있으며 그 결과 외부 자극에 대하여 유동이 즉각적으로 발생하게 되므로 항복응력 또한 소실하게 된 것으로 볼 수 있다. 이상의 결과는 본 연구에서 사용한 바셀린의 용점이 T=45°C 부근임을 유추할 수 있는 근거를 제공한다. 또한 이 온도영역에서는 전단속도가 증가함에 따라 유동곡선의 기울기가 일정해지는 뉴턴 유동거동(Newtonian flow behavior)을 보이고 있다. 이는 Figure 4에 나타낸 바와 같이 T=25~60°C의 온도범위에서 정상류점도의 전단속도 의존성을 통하여 확인할 수 있다. 그림에서 보는바와 같이 T=45°C 이상의 온도영역에서는 전단속도가 증가함에 따라 점도가 일정해지는 뉴턴 거동을 나타내고 있으며 이러한 경향은 온도가 증가할수록 더욱 낮은 전단 속도 영역에서 뉴턴 거동이 시작됨을 알 수

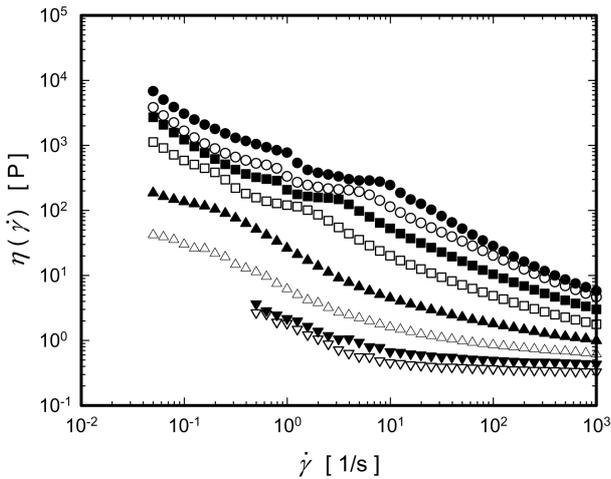


Figure 4—Shear rate dependence of steady shear viscosity for vaseline at various temperatures.
Key: ●; 25°C, ○; 30°C, ■; 35°C, □; 40°C, ▲; 45°C, △; 50°C, ▼; 55°C, ▽; 60°C.

있다. 반면에 T=25~40°C의 온도범위에서는 전단속도가 증가함에 따라 점도가 계속적으로 감소하는 shear-thinning 거동 [또는 의가소성 유동거동(pseudo-plastic flow behavior)]을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 바셀린은 온도와 전단속도의 범위에 따라 그 유동거동이 현저히 변화함을 알 수 있으며 이를 정리하면 다음과 같다.

T=25~40°C의 온도범위에서는 전단속도의 증가에 따라 바셀린의 구조파괴가 단계적으로 진행된다. 즉 spur point를 나타내는 전단속도 이하에서는 바셀린의 구조파괴와 재형성의 속도가 평형상태를 이루고 있지만 spur point 이상의 전단속도 영역에서는 구조파괴의 속도가 급격히 증가하여 정상류 점도가 현저히 감소하는 (뚜렷한 shear-thinning 특성을 나타내는) 의가소성 유체로서의 유동거동으로 전환된다. 이에 비해 T=45°C 이상의 고온 영역에서는 더 이상 항복응력이 존재하지 않고 전단속도가 어느 정도 이상으로 증가하게 되면 뉴턴 거동을 나타내는 점성유체로서의 취급이 가능하게 된다.

이처럼 T=25~40°C 범위에서의 유동곡선과 T=45°C 이상의 온도범위에서의 유동곡선의 형태가 전혀 다르게 나타나는 사실로부터 T=40~45°C의 온도범위를 경계로 하여 그보다 낮은 온도영역과 높은 온도영역에서 바셀린은 서로 다른 구조를 갖는 물질임을 알 수 있다. 즉 T=40°C 이하의 온도범위에서는 바셀린의 미세결정구조가 전단속도의 증가에 따라 민감하게 파괴되며 반면에 T=45°C 이상의 온도영역에서는 고온과 전단에 의하여 미세결정구조가 존재하지 않으므로 전단에 의한 점도의 감소현상이 더 이상 발생하지 않는다고 유추할 수 있다.

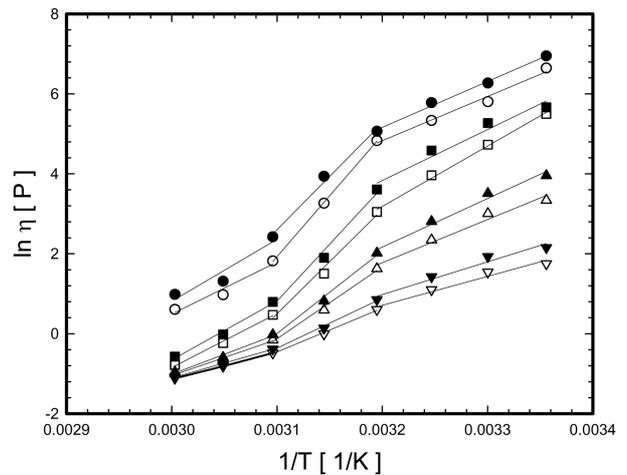


Figure 5—Arrhenius plots for vaseline at various shear rates.
Key: ●; 0.5 1/s, ○; 1 1/s, ■; 5 1/s, □; 10 1/s, ▲; 50 1/s, △; 100 1/s, ▼; 500 1/s, ▽; 1000 1/s.

온도에 따른 바셀린의 유동특성의 변화를 보다 명확히 검토하기 위해 각 온도에서의 점도 측정결과를 다음과 같은 Arrhenius 관계식(또는 Andrade 이론식)에 적용시켜 보았다.

$$\eta = A \exp\left[\frac{U}{RT}\right] \tag{4}$$

여기서 A는 물질상수(P), T는 절대온도(K), R은 기체상수(cal/mol·K), 그리고 U는 유동의 활성화 에너지(cal/mol)이다.

Figure 5는 일정한 전단속도 $\dot{\gamma}=0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000$ 1/s에서 T=25~60°C의 범위에서 온도증가에 따른 점도 데이터에 Arrhenius plot을 실시한 결과이다. 이로부터 바셀린의 유동거동은 T=40°C 및 T=50°C를 기준으로 세 구간의 온도범위에서 서로 다른 온도의존성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 세 구간 모두 전단속도가 증가함에 따라 점도의 대수치와 온도의 역수 1/T 간의 기울기가 감소하는 경향을 나타내며 $\dot{\gamma}=500$ 1/s 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 각 온도별로 낮은 전단속도에서는 온도 의존성이 상대적으로 크게 나타나지만 높은 전단속도에서는 온도 의존성이 감소하고 있음을 의미한다.

또한 T=40~50°C의 온도영역에서 그 기울기가 급격히 증가하는 결과로부터 다른 온도영역에 비해 유동거동의 온도 의존성이 월등히 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 즉 온도에 따른 바셀린의 구조파괴는 T=40°C에서 50°C로 온도가 증가하는 영역에서 가장 활발히 발생하는 것을 알 수 있다. 한편 T=50°C이상의 온도범위에서는 전단속도가 증가할수록 기울기는 일정하게 되고 다른 온도구간에 비해 상대적으로 기울기가 낮게 나타난다. 이는 바셀린의 구조파괴가 고온에

의하여 이미 상당히 진행된 상태임을 말하고 $\dot{\gamma}=50$ 1/s이상의 전단속도 영역에서 기울기가 거의 일정하게 나타나는 것으로부터 이 영역에서 바셀린의 유동은 뉴튼 거동을 나타낸다고 할 수 있으며 이는 Figure 4를 통해서도 확인할 수 있다.

점소성 유동모델의 적용성

1985년 Barnes와 Walters⁴⁵⁾는 물질의 초기 유동상태를 파악할 수 있는 충분히 긴 측정시간이 주어진다면(전단속도가 매우 작은 경우) 항복응력은 존재하지 않는다는 의견을 제시하였다. 그 후 분산계를 비롯하여 복잡한 구조를 갖는 물질에 대한 항복응력의 실제성은 학술적인 관점에서 현재까지 많은 논란의 대상이 되고 있다.⁴⁶⁻⁵⁰⁾ 그러나 모든 물질의 제조·가공공정에서 주어지는 시간은 Barnes와 Walters가 측정한 시간 범위보다는 훨씬 짧기 때문에 공정제어나 유동거동 예측에 있어서 항복응력의 개념은 실제적인 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 항복응력보다 낮은 전단응력 하에서는 물질의 유동이 발생하지 않으며 항복응력 이상의 전단응력이 시료에 부여되어야 비로소 유동이 개시되기 때문이다. 이는 특히 피부에 바르는 반고형 제제의 실제 사용시에 있어서 그대로 적용될 수 있는 개념에 해당된다.

일반적으로 항복응력을 실험적으로 직접 측정하기에는 여러 가지 어려움이 뒤따른다. 따라서 본 연구에서는 각 온도에서 측정된 실험 데이터에 몇 가지 대표적 점소성 유동모델을 적용시켜 바셀린의 항복응력 및 유동특성을 정량적으로 평가하였다. 그리고 그 결과로부터 각 모델의 적용성을 비교검증하였다.

항복응력의 항을 갖는 점소성 유동모델의 일반적인 형태는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\sigma^{n_1} = \sigma_y^{n_1} + k\dot{\gamma}^{n_2} \tag{5}$$

여기서 n_1 및 n_2 에 따라 각 유동모델이 결정된다.

Table I은 본 연구에서 사용한 유동모델⁵¹⁻⁵⁶⁾ 및 그 특징을 정리한 것이다. 여기서 σ_y 는 항복응력을 나타내며, k 는 점도도지수로서 전단속도 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 일때의 점도[무한점도(infinite viscosity)] η_∞ 와 관계가 있다. 또한 n 은 유동지수(flow behavior index)로서 shear-thinning 특성의 정도를 결정하는 물질 파라미터이다. 참고로 본 연구에서 사용한 유동모델들이 shear-thinning 거동을 기술하기 위해서는 Table I에 정리된 바와 같이 (5)식에서의 n_1 및 n_2 가 $n_1 \geq n_2$ 의 조건을 만족하며 항상 양수(positive value)이어야 한다. 본 연구에서는 각 모델의 물질 파라미터 값들을 결정하기 위하여 Bingham 모델과 Casson 모델은 선형 회귀분석법을 사용하였으며 나머지 모델들은 Levenberg-Marquardt 방법에 의한 비선형 회귀분석법을 이용하였다.

한편 Ofoli 등⁵⁷⁾은 (5)식과 같은 일반적 형태의 모델을 사용하여 반고형 식품류의 유동특성을 평가하였다. 그들은 이러한 관계식을 이용함으로써 복잡한 유동특성을 나타내는 식품류의 거동을 이전에 제시되었던 다른 모델들에 비해 보다 잘 설명할 수 있으며 광범위한 전단속도 범위에서 측정치와 잘 일치한다고 보고하였다. 그러나 저자들의 연구⁵⁸⁾에 의하면 Ofoli 등이 제시한 모델의 물질 파라미터 값들은 비선형 회귀시에 주어지는 각 파라미터의 초기치에 따라 큰 영향을 받는다는 사실을 알았다. 즉 실험 데이터와 회귀결과간의 편차를 나타내는 결정계수(determination coefficient)가 서로 유사한 값을 갖더라도 초기치에 따라 물질 파라미터의 값은 큰 차이가 나며 특히 항복응력의 경우 이러한 경향이 두드러지게 나타남이 밝혀졌다. 따라서 Ofoli 등이 제시한 모델은 반고형 물질의 유동특성을 정량적으로 평가하기에 문제점이 있다고 판단되어 본 논문에서는 적용 대상에서 제외하였다.

Figure 6은 온도 T=25°C에서 측정된 바셀린의 전단응력(σ)-전단속도($\dot{\gamma}$) 데이터에 본 연구에서 채택한 모든 유동모

Table I–Viscoplastic Flow Models Used in This Study and Their Characteristics

Flow model	Equation	n_1	n_2	η_∞	Shear-thinning condition
Bingham ⁵¹⁾	$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}$	1	1	k	-
Casson ⁵²⁾	$\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + k\dot{\gamma}^{1/2}$	0.5	0.5	k^2	-
Herschel-Bulkley ⁵³⁾	$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n$	1	n	0 k, if n=1	$0 < n \leq 1$
Mizrahi-Berk ⁵⁴⁾	$\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + k\dot{\gamma}^n$	0.5	n	0 k^2 , if n=0.5	$0 < n \leq 0.5$
Vocadlo ⁵⁵⁾	$\sigma = (\sigma_y^{1/n} + k\dot{\gamma})^n$	1/n	1	0 k, if n=1	$0 < n \leq 1$
Heinz-Casson ⁵⁶⁾	$\sigma^n = \sigma_y^n + k\dot{\gamma}^n$	n	n	$k^{1/n}$	$0 < n$

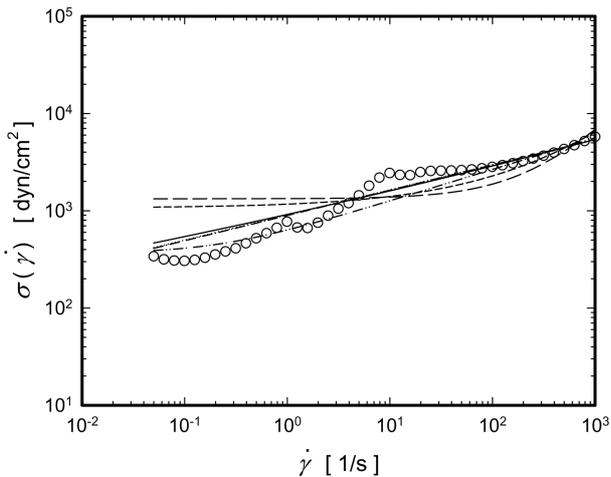


Figure 6—Applicability of viscoplastic flow models to vaseline over a whole range of shear rates at 25°C.

key : ○○○; Experimental Data, — —; Bingham Model,
 - - -; Casson Model, ·····; Herschel-Bulkley Model,
 - · - ·; Mizrahi-Berk Model, - · ·; Vocadlo Model,
 — — —; Heinz-Casson Model.

델들을 적용한 결과를 비교·도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 유동모델에 있어서 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험치와 큰 편차를 보이며 항복응력도 실제보다 상당히 높게 나타나고 있다. 이러한 편차는 Bingham 모델과 Casson 모델의 경우에 더욱 크게 나타나고 있으며 특히 전단속도가 낮은 영역에서 현저한 차이를 보이고 있다. 이와 같은 편차는 온도가 증가함에 따라 다소 감소되기는 하지만 항복응력의 존재가 인정되는 온도범위(T=25~40°C)에서는 마찬가지로 경향을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 항복응력이 실재하는 온도영역에서는 본 연구에서 채택한 점소성 유동모델들을 그대로 적용할 수 없음을 알 수 있다.

실험치와 유동모델 간에 편차가 나타나는 원인은 전단속도에 따른 바셀린의 구조과괴에 기인한 것으로 판단된다. 전절에서 이미 T=25~40°C의 온도범위에서 바셀린의 유동곡선은 두 개의 변곡점을 갖게 되며 이 점을 경계로 서로 다른 구조를 보유하게 된다는 것을 설명한 바 있다. 이와 유사한 경향은 반고형 식품류의 유동특성을 연구한 Dervisoglu와 Kokini의 연구⁵⁹⁾에서도 보고된 바 있으며 이들은 낮은 전단속도 영역과 높은 전단속도 영역에서 각각 Bingham 모델 및 Herschel-Bulkley 모델을 분리·적용함으로써 이 문제를 해결하였다. 따라서 본 연구에서도 어느 임계전단속도를 경계로 이보다 낮은 전단속도 영역과 높은 전단속도 영역으로 나누어서 점소성 유동모델들을 적용시켜 보기로 한다.

Figure 7은 온도 T=25°C에서 임계전단속도(두 번째 변곡점을 갖는 전단속도)를 기준으로 두 영역으로 나누어 각종

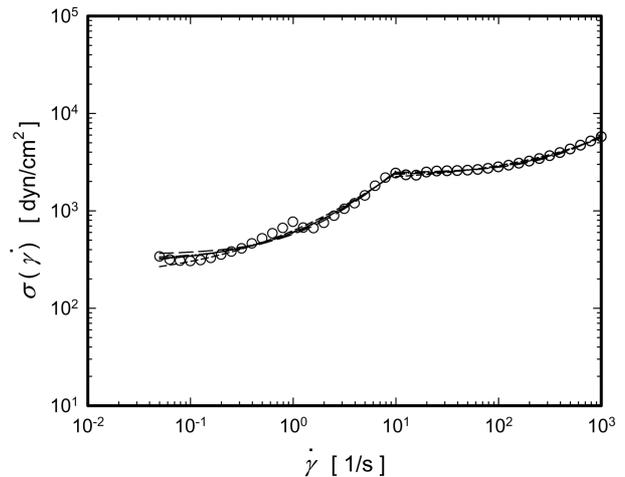


Figure 7—Applicability of viscoplastic flow models over two divided ranges of shear rates at 25°C.

key : ○○○; Experimental Data, — —; Bingham Model,
 - - -; Casson Model, ·····; Herschel-Bulkley Model,
 - · - ·; Mizrahi-Berk Model, - · ·; Vocadlo Model,
 — — —; Heinz-Casson Model.

유동모델을 적용시킨 결과를 나타낸 것이다. Figure 6의 결과와 비교하여 각 구간에서 실험 데이터와 유동모델의 예측이 상당히 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히 임계전단속도보다 낮은 전단속도 영역에서의 유동모델의 적용성은 항복응력의 결정에 대단히 중요하다. Table II는 항복응력의 존재가 인정되는 온도영역(T=25~40°C)에서 각종 유동모델의 적용성을 종합적으로 비교·검토하기 위하여 임계전단속도보다 낮은 영역에서 각 모델의 물질 파라미터 값들 및 결정계수 R²의 값을 수록한 결과이다. 모든 모델이 바셀린의 유동거동을 정량적으로 기술할 수 있는 능력을 갖고 있으나 이들 중에서도 특히 Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk 및 Heinz-Casson 모델은 각 온도에서의 결정계수의 값이 0.98 이상으로서 그 적용성이 더욱 우수함을 알 수 있다. 또한 이 세 가지 모델에 있어서 항복응력 σ_y 와 점소도지수 k 는 온도가 증가함에 따라 감소하고 있다.

Figure 8은 항복응력이 존재하지 않는 온도 범위 중 T=45°C에서 얻어진 바셀린의 유동곡선에 측정된 전단속도의 전 범위에서 각종 유동모델을 적용시킨 결과를 비교·도시한 것이다. 각 모델에 있어서 낮은 전단속도 영역에서는 다소 편차가 있으나 T=40°C 이하의 온도 영역에 비해 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 T=45~60°C의 온도영역에서 각 모델의 물질 파라미터 값 및 결정계수 R²을 수록한 Table III을 통해서도 확인할 수 있다.

한편 전술한 바와 같이 실험 데이터를 유동모델에 회귀시

Table II—Calculated Flow Model Parameters for Vaseline at Lower Range of Shear Rates over a Temperature Range of 25~ 40°C

Flow model	Temperature (°C)	σ_y (dyn/cm ²)	k (P · s ⁿ⁻¹)	n (-)	R ²
Bingham	25	355.3	220.7	-	0.985
	30	168.1	153.6	-	0.990
	35	109.5	108.2	-	0.979
	40	52.66	64.20	-	0.972
Casson	25	192.1	11.19	-	0.984
	30	88.11	9.350	-	0.984
	35	68.21	6.975	-	0.949
	40	34.09	5.155	-	0.964
Herschel-Bulkley	25	315.8	278.1	0.894	0.987
	30	158.0	170.1	0.942	0.991
	35	119.1	90.36	1.167	0.982
	40	50.25	67.77	0.925	0.973
Mizrahi-Berk	25	276.3	7.987	0.623	0.988
	30	139.3	6.432	0.663	0.990
	35	114.9	3.754	0.928	0.983
	40	46.87	4.001	0.710	0.972
Vocadlo	25	322.7	1199	0.824	0.987
	30	161.8	289.5	0.919	0.990
	35	116.1	11.46	1.501	0.983
	40	51.19	165.7	0.855	0.973
Heinz-Casson	25	293.2	48.78	0.754	0.988
	30	154.6	75.61	0.872	0.991
	35	120.2	517.3	1.292	0.982
	40	45.60	17.34	0.742	0.971

Table III—Calculated Flow Model Parameters for Vaseline over a Temperature Range of 45~ 60°C

Flow model	Temperature (°C)	σ_y (dyn/cm ²)	k (P · s ⁿ⁻¹)	n (-)	R ²
Bingham	45	38.49	1.031	-	0.987
	50	10.45	0.637	-	0.996
	55	3.668	0.439	-	0.999
	60	2.232	0.330	-	1.000
Casson	45	19.78	0.869	-	0.990
	50	3.693	0.733	-	1.000
	55	0.510	0.639	-	1.000
	60	0.251	0.558	-	1.000
Herschel-Bulkley	45	19.22	4.158	0.790	1.000
	50	4.392	1.419	0.879	1.000
	55	1.456	0.614	0.950	1.000
	60	0.931	0.431	0.960	1.000
Mizrahi-Berk	45	12.34	1.215	0.455	1.000
	50	1.774	0.911	0.471	1.000
	55	0.181	0.713	0.486	1.000
	60	0.091	0.608	0.489	1.000
Vocadlo	45	21.29	7.839	0.769	1.000
	50	0.011	7.141	0.715	0.989
	55	1.582	0.605	0.948	1.000
	60	0.037	3.320	0.697	0.968
Heinz-Casson	45	10.09	0.824	0.376	1.000
	50	1.108	0.759	0.368	1.000
	55	0.057	0.714	0.353	1.000
	60	0.029	0.645	0.364	1.000

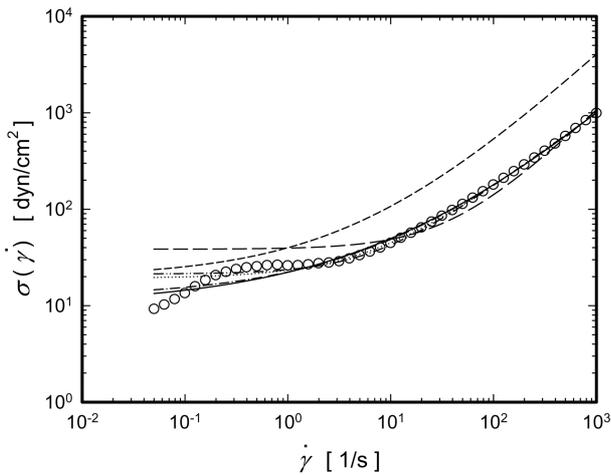


Figure 8—Applicability of viscoplastic flow models to vaseline over a whole range of shear rates at 45°C.

key : ○○○; Experimental Data, —; Bingham Model,
 - -; Casson Model,; Herschel-Bulkley Model,
 - · -; Mizrahi-Berk Model, - - -; Vocadlo Model,
 — · —; Heinz-Casson Model.

킨 결과를 비교해 보면 서로 다른 유동모델에 있어서 유사한 결정계수의 값을 갖더라도 그 적용성에는 다소 차이가 나타날 수 있다. 이러한 사실은 Figure 8의 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 즉 Bingham, Casson 및 Vocadlo 모델은 각각 결정계수의 값이 0.98 이상으로 높은 값을 갖지만 항복응력 이후의 유동거동이 뉴턴의 점성법칙을 따르는 Bingham 모델의 경우 낮은 전단속도 범위에서의 유동거동을 잘 기술하지 못하며 Casson 모델과 Vocadlo 모델은 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 편차를 나타내고 있다. 이와는 달리 Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk 및 Heinz-Casson 모델은 모두 결정계수의 값이 0.99 이상일 뿐만 아니라 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 잘 일치하는 경향을 보이며 각 모델 사이에는 편차가 나타나지 않고 서로 유사한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 세 모델이 바셀린의 유동거동을 정량적으로 예측할 수 있는 가장 적합한 모델이라고 할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고형 연고기체의 정상유동특성을 체계적으로 규명하기 위해 점탄성 물질 전용의 스트레인 제어방식 회전형 레오메트리 시스템[Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II)]을 사용하여 대표적 연고기체인 바셀린에 대해 정상전단유동에서의 유동특성을 25~60°C의 온도영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 얻어진 정상유동특성(전단

응력, 정상전단점도, 항복응력 등)을 보고하고 이에 미치는 전단속도 및 온도의 영향을 상세히 고찰하였다. 그리고 온도 증가에 따른 유동거동의 변화를 해석하기 위해 항복응력의 항을 갖는 몇 가지 점소성 유동모델(viscoplastic flow models)을 채택하여 이들 모델의 적용성에 대해 비교·검토하였다. 나아가서 유동모델에 포함된 각종 물질 파라미터 값들을 구함으로써 광범위한 온도영역에서의 정상유동거동을 정량적으로 평가하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 40°C 이하의 온도영역에서 바셀린은 상당한 크기의 항복응력을 보유하고 있는 점소성 물질로서 항복응력 이후의 유동거동은 전단속도가 증가함에 따라 점도가 점차로 감소하는 shear-thinning 특성(또는 의가소성 유동특성)을 나타낸다. 또한 이 온도범위에서 바셀린의 유동곡선은 두 개의 변곡점을 갖고 있으며 보다 낮은 전단속도 범위에서 출현하는 첫 번째 변곡점이 spur point(정적 항복응력)에 해당한다. 그리고 바셀린의 정적 항복응력은 온도가 증가할수록 감소하며 또한 더욱 낮은 전단속도에서 나타나는데 이는 온도증가에 따라 바셀린의 3차원적 망상구조가 점차로 파괴되어 가는 과정을 의미한다.

2. 45°C 이상의 온도영역에서의 바셀린은 항복응력이 존재하지 않는 점성액체라고 할 수 있으며 그 유동특성은 전단속도의 증가에 무관하게 일정한 점도를 갖는 뉴턴점성거동을 나타낸다. 또한 온도가 증가할수록 더욱 낮은 전단속도 영역에서 바셀린의 뉴턴거동이 시작되며 이는 고온과 전단에 의해 바셀린의 미세결정구조가 완전히 파괴되었음을 의미한다.

3. 40°C 이하의 온도범위에서는 임계전단속도를 경계로 하여 이보다 낮은 전단속도 영역과 높은 전단속도 영역으로 나누어 점소성 유동모델을 적용시켜야 한다. 반면에 45°C 이상의 온도영역에서는 측정된 전단속도의 전 범위에서 점소성 유동모델을 적용할 수 있다.

4. 측정된 모든 온도에 있어서 Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk 및 Heinz-Casson 모델은 모두 측정 데이터와 잘 일치하며 각 모델 사이에는 편차가 거의 나타나지 않고 서로 유사한 유동특성을 갖는다. 따라서 이 세 모델이 바셀린의 유동거동을 정량적으로 기술할 수 있는 가장 적합한 점소성 유동모델이라고 할 수 있다. 이에 반해 Bingham, Casson 및 Vocadlo 모델은 상기 세 모델에 비해 그 적용능력이 상대적으로 뒤떨어진다.

감사의 말씀

본 논문은 부산대학교의 자유과제 학술연구비[연구기간:

2년(2005. 03. 01.~2007. 02. 28)]에 의하여 연구한 결과를 정리한 것으로서 연구비를 제공해 주신 대학당국에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

참고문헌

- 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) P. Herh, J. Tkachuk, S. Wu, M. Bernzen and B. Rudolph, The rheology of pharmaceutical and cosmetic semisolids, *Amer. Lab.*, July, 12-14 (1998).
- 11) G. W. Radebaugh and A. P. Simonelli, Phenomenological viscoelasticity of a heterogeneous pharmaceutical semisolid, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 415-422 (1983).
- 12) 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).
- 13) 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).
- 14) 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).
- 15) 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).
- 16) 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).
- 17) 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).
- 18) S. Ishikawa and M. Kobayashi, Effect of the powder addition to carboxyvinyl polymer hydrogel on viscoelasticity, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1897-1901 (1992).
- 19) 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).
- 20) 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).
- 21) 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).
- 22) 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).
- 23) 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).
- 24) 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).
- 25) 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).
- 26) 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).
- 27) S. S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids IV : Destructive oscillatory testing, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1356-1360 (1971).
- 28) M. Kobayashi, S. Ishikawa and M. Samejima, Application of nonlinear viscoelastic analysis by the oscillation method to some pharmaceutical ointments in the Japanese pharmacopeia, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 4468-4478 (1982).
- 29) K. W. Song and G. S. Chang, Nonlinear viscoelastic behavior of concentrated polyisobutylene solutions in large

- amplitude oscillatory shear deformation, *Korean J. Rheol.*, **10**, 173-183 (1998).
- 30) H. Y. Kuk, G. S. Chang and K. W. Song, Large amplitude oscillatory shear flow behavior of concentrated xanthan gum solutions: Experimental investigation and Fourier transform analysis, *Theor. Appl. Rheol.*, **10**(1), 95-99 (2006).
- 31) D. Q. M. Craig and F. A. Johnson, Pharmaceutical applications of dynamic mechanical thermal analysis, *Thermochim. Acta*, **248**, 97-115 (1995).
- 32) K. S. Anseth, C. N. Bowman and L. Brannon-Peppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, **17**, 1647-1657 (1996).
- 33) D. S. Jones, Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance, *Int. J. Pharm.*, **179**, 167-178 (1999).
- 34) G. S. Chang and K. W. Song, Large amplitude oscillatory shear flow behavior of viscoelastic liquids: Fourier transform analysis, *Theor. Appl. Rheol.*, **4**(1), 62-65 (2000).
- 35) G. S. Chang and K. W. Song, Large amplitude oscillatory shear flow behavior of viscoelastic liquids: Application of a separable BKZ model (Wagner constitutive equation), *Theor. Appl. Rheol.*, **4**(2), 3-6 (2000).
- 36) G. S. Chang and K. W. Song, Large amplitude oscillatory shear flow behavior of viscoelastic liquids: Application of a Doi-Edwards constitutive equation, *Theor. Appl. Rheol.*, **5**(1), 25-28 (2001).
- 37) J. C. Boylan, Rheological study of selected pharmaceutical semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 710-715 (1966).
- 38) R. C. C. Fu and D. M. Lidgate, Characterization of the shear sensitivity property of petrolatum, *J. Pharm. Sci.*, **74**, 290-294 (1985).
- 39) B. F. Birdwell and F. W. Jessen, Crystallization of petroleum waxes, *Nature*, **209**, 366-368 (1966).
- 40) B. W. Barry and A. J. Grace, Structural, rheological and textural properties of soft paraffins, *J. Texture Studies*, **2**, 259-279 (1971).
- 41) K. W. Song, T. H. Kim, G. S. Chang, S. K. An, J. O. Lee and C. H. Lee, Steady shear flow properties of aqueous poly (ethylene oxide) solutions, *J. Korean Phar. Sci.*, **29**, 193-203 (1999).
- 42) K. W. Song, Y. S. Kim and G. S. Chang, Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior, *Fibers and Polymers*, **7**, 129-138 (2006).
- 43) 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).
- 44) L. E. Pena, B. L. Lee and J. F. Stearns, Structural rheology of a model ointment, *Pharm. Res.*, **11**, 875-881 (1994).
- 45) H. A. Barnes and K. Walters, The yield stress myth?, *Rheol. Acta*, **24**, 323-326 (1986).
- 46) J. S. Hartnett and R. Y. Z. Hu, The yield stress: An engineering reality, *J. Rheol.*, **33**, 671-679 (1989).
- 47) H. A. Barnes, The yield stress: A review of 'π α ν τ α ρ ε ι' - Everything flows?, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **81**, 133-178 (1999).
- 48) D. Hadjistamov, The yield stress: A new point of view, *Appl. Rheol.*, **13**, 209-211 (2003).
- 49) J. R. Stokes and J. H. Telford, Measuring the yield behavior of structured fluids, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **124**, 137-146 (2004).
- 50) H. Zhu, Y. D. Kim and D. De Kee, Non-Newtonian fluids with a yield stress, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **129**, 177-181 (2005).
- 51) E. C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*, McGraw-Hill, New York, pp. 215-218 (1922).
- 52) N. Casson, A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, in *Rheology of Disperse Systems*, C.C. Mill Ed., Pergamon Press, London, pp. 84 (1959).
- 53) W. H. Herschel and R. Bulkley, Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, **26**(II), 621-633 (1926).
- 54) S. Mizrahi and Z. Berk, Flow behavior of concentrated orange juice: Mathematical treatment, *J. Texture Studies*, **3**, 69-79 (1972).
- 55) J. J. Vocado and M. E. Charles, Characterization and laminar flow of fluid-like viscoplastic substances, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 116-121 (1973).
- 56) W. Heinz, The Casson flow equation: Its validity for suspension of paints, *Material Prüfung*, **1**, 311-316 (1959).
- 57) R. Y. Ofoli, R. G. Morgan and J. F. Steffe, A generalized rheological model for inelastic fluid foods, *J. Texture Studies*, **18**, 213-230 (1987).
- 58) 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).
- 59) M. Dervisoglu and J. L. Kokini, Steady shear rheology and fluid mechanics of four semi-solid foods, *J. Food Sci.*, **51**, 541-546, 625 (1986).