

반응표면분석법을 이용한 실리카복합재료의 레올로지 속성 개선

임기홍 · 양승남 · 김남기[†]

성균관대학교 화학공학과

(2007년 7월 27일 접수, 2007년 11월 14일 채택)

Improvement of Rheological Properties of Silica Composites Employing Response Surface Methodology

Gie Hong Yim, Seung Nam Yang, and Nam Ki Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-dong, Jangan, Suwon 440-746, Korea

(Received July 27, 2007; Accepted November 14, 2007)

초록 : 본 논문은 실리카복합재료인 치약제의 결합제 역할을 하는 수용성 폴리머인 carboxymethylcellulose (CMC)와 carbomer, Mg/Al silicate의 최적의 조성 비율을 구하여 치약제의 레올로지 속성을 개선하는 데에 목적이 있다. 실험계획법 중 혼합물 반응표면분석법을 적용하여 응력, 겔 강도, 늘어짐, 탄성에 대해 oscillatory 레오미터로 측정하였다. 실험 결과 CMC와 carbomer는 치약제의 겔 강도와 응력에 많은 영향을 미치고, CMC는 치약제의 늘어짐을 초래하며, CMC와 Mg/Al silicate가 탄성에 도움이 된다는 사실을 규명하였다. 반응치 최적화를 통해 최적의 폴리머 및 silicate 조성비를 구하여 실험한 결과 개선된 레올로지 속성의 치약제를 확인할 수 있었다.

Abstract : The purpose of this study was improving the rheology properties of dentifrice by finding optimum binders polymer system which consists of carboxymethylcellulose (CMC), carbomer, and Mg/Al silicate. Response surface methodology (RSM) was employed to investigate the correlation between polymers and rheological properties of dentifrice and to optimize responses. Rheological properties were measured with oscillatory rheometer. As a result, it was identified that gel strength and yield stress were dependent on contents of CMC and carbomer, and CMC caused long stringiness of dentifrice. And springness of dentifrice was dependent on contents of CMC and Mg/Al silicate. Optimum components proportion of polymers and silicate were obtained by responses optimization process. According to determined optimum components proportion, it was possible to observe a dentifrice with improved rheological properties.

Keywords : response surface methodology, rheology, carbomer, silicate, carboxymethylcellulose.

서 론

치약제의 물리화학적 성질은 소비자들에게 매력적인 제품을 제공하는 데에 있어 매우 중요하다. 치약제의 속성은 레올로지와 직접적으로 연관되지 않는 성질들도 포함한다. 즉, 향의 종류, 유효불소의 존재, 치석이나 치태의 형성을 억제하는 기능, 그리고 비용 등이 이에 해당한다. 일반적으로 현재 사용되고 있는 치약제들은 이와 같은 속성들에 있어 큰 차이가 없다. 따라서 이들 요인들이 동일할 경우, 소비자를 만족시키는 치약제의 레올로지 속성에 의해 등급이 결정되며 이는 소비자의 선택 기준이 된다.¹

실리카 복합재료로 대표되는 치약제의 레올로지 속성을 개선하기 위한 시도는 이미 치약이 사용된 이후부터 계속 연구되어 왔다. 그러나 과거에 사용된 속성 개선용 치약제들은 재현성이 떨어졌었으나,

최근의 치약제들은 보다 복잡한 구조를 가지며 재현성이 크게 개선되었다.

치약제의 레올로지 속성을 개선하는 데에 있어 중요한 요소는 다음과 같은 것들이 있다.¹

치약제는 튜브의 뚜껑을 열었을 때 흘러내리지 않도록 해야 하지만, 최소한의 힘으로 치약을 짜낼 수 있도록 해야 한다. 또한 사용하고자 하는 양을 칫솔 위에 짜낸 이후에는 간결하게 끊어지고, 신속하게 원래의 모양으로 회복이 되어야 한다. 그리고 칫솔 위의 치약제는 칫솔모 사이로 흘러들어가지 않고 그 형태를 유지하도록 해야 한다.

따라서 이 연구의 목적은 치약제의 성분 중 수용성 폴리머 결합제의 최적 조성비를 찾아내고, 최적 혼합에 의한 치약제의 레올로지 속성을 개선하는 데에 있다. 최적 조성비의 연구는, 통계적 기법인 실험계획법의 반응표면분석법을 이용하였고, 각각의 결합제 변인들이 반응값에 미치는 영향을 분석하고, 반응값을 예측함으로써 위의 조건들을 충족시켜 줄 수 있는 최적의 조성비율을 연구하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nkkimdr@hanmail.net

통계적인 반응표면분석법을 이용하여 개선하고자 하는 치약제의 레올로지 속성은 다음과 같다.

치약제는 적정 응력(yield stress)을 가져야 한다. 낮은 응력은 작은 힘으로도 치약제를 쉽게 짜낼 수 있게 하는 데에 도움이 되지만, 너무 낮은 수준의 응력은 뚜껑을 여는 순간 치약제가 흘러 내리게 되는 결과를 초래하게 된다. 동시에 치약제의 모양을 유지시킬 수 있는 충분한 겔 강도(gel strength)를 지녀야 한다. 겔 강도는 치약제의 thixotropy와 분산 안정성을 유지하기에 충분한 정도가 되어야 한다. 또한 짧은 늘어짐(stringiness)을 가져야 하며 이것은 치약제를 짜낸 이후는 깨끗하고 간결하게 끊어질 수 있도록 한다. 그리고 치약제는 높은 탄성(springiness)을 가져야 한다. 높은 탄성은 치약제에 가해진 힘이 멈춘 이후에 신속하게 모양의 회복을 가져 올 수 있도록 한다.

이와 같은 치약제의 레올로지 속성을 개선함으로써 치약의 짜냄성과 제형 안정성 등이 강화되고 사용감의 만족도를 향상시킴으로써, 소비자의 선택도도 증가될 것으로 기대된다.

치약제는 치약제의 상안정성이나 점도, 레올로지 등에 가장 직접적인 영향을 미치는 수용성 폴리머 결합체들을 함유한다.²

CMC는 생활용품이나 식품 산업에 가장 많이 적용되는 대표적인 셀룰로오스 검(cellulose gum)이며 음이온 수용성 폴리머이다.³ 우수한 3차원 구조의 폴리머를 제공함으로써 점도 안정성을 부여하고 높은 응력을 형성한다. 하지만 치약제의 또 다른 폴리머인 잔탄 검(xanthan gum)과 마찬가지로 점성이 높아 힘이 가해진 이후 늘어짐 현상을 초래하는 단점이 있다.

Carbomer는 가열 없이도 용해성이 좋은 음이온 수용성 폴리머로, 치약제의 3차원 구조를 형성하는 능력이 뛰어나고, 점도 강화 효과도 우수한 것으로 알려져 있으며,⁴ 주로 에멀션의 안정성을 담당하는 역할에 많이 이용된다.⁵ 이 폴리머는 낮은 농도에서도 강하고 투명한 겔을 형성하며 상대적으로 높은 응력의 구조를 가지지만 응력을 초과하였을 때는 신속하게 흐르기 쉬운 상태로 변화하는 강한 의가소성(pseudoplastic) 특성을 가지고 있다.

치약제의 레올로지 속성을 개선하기 위한 보조 결합제로서는 수용성 클레이가 이용된다. 수용성 클레이들 중 Mg/Al silicate는 증점 효과가 우수한 무기 증점제로 수화와 젤링 공정이 간단하고, 양이온 및 비이온 계면활성제와의 상용성도 우수하여 치약제의 보조 결합제로 사용되는 대표적인 클레이이다.⁶ 클레이의 특성인 높은 탄성을 가지고 있어 회복 속도가 빨라, 액체 상태로 분산된 이후에도 표면에서 신속하게 다시 겔을 형성하는 능력이 있다. 특히 셀룰로오스 검과 혼용되었을 때에는 분산성과 탄성에 있어 시너지 효과를 기대할 수 있으며, carbomer와 결합되었을 때에는 응력과 요변성(thixotropy)을 강화시켜 준다고 알려져 있다.⁷

실험계획법(Design of experiments)이란 실험에 대한 계획방법을 의미하는 것으로, 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고 데이터를 어떻게 취하며 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하면 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다.⁸ 실험계획법을 적용하는 것은 실험의 목적과 환경요인, 원하는 반응값 등에 따라 다양하게 존재하며 가장 적절한 방법으로 설계를 하는 것이 중요하다.

장정식 등은 BIS-GMA/실리카 복합재료의 물성을 최적화함에 있

어 실험계획법 중 다구찌 방법(Taguchi method)을⁹ 적용하였다. 다구찌 방법은 생산자의 제어가 어려운 잡음인자 등에 대하여 산포도를 최소화한 조건을 탐색함으로써 공정을 개선하고 최적화하는 데에 유용하게 적용할 수 있다.

다구찌 방법이 공정프로세스의 최적화에 적합하다고 한다면, 이 실험에서 적용하고자 하는 실험계획법인 반응표면분석법은 구성 성분들이 미치는 영향을 파악하고 반응값을 예측하며 특히 혼합물 반응표면분석법은 하나의 혼합 구성체에 있어 구성 성분들의 성분비에 따른 최적화를 도모하는 데에 매우 유용하다. 또한 변인을 고려하지 않은 무작위 실험에 비해 상대적으로 적은 횟수의 효율적인 실험 설계로 복잡한 반응들을 체계화할 수 있다.¹⁰

반응표면분석법(Response surface methodology)은 대표적인 실험계획법 중 하나로 여러 개의 설명변인 $3_1, 3_2, \dots, 3_k$ 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변인 η 에 영향을 주고 있을때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법이다.⁸ 여기서 설명변인은 반응에 영향을 주는 독립변인 또는 인자를 말하고, 반응변인은 설명변인의 영향을 받아서 어떤 반응을 나타내는 종속변인을 말한다. 일반적으로 반응표면분석법을 통하여 얻고자 하는 것은 다음과 같은 것들이다.

1) 독립변인들($3_1, 3_2, \dots, 3_k$)과 종속변인(η) 간의 함수관계를 데이터로부터 추정하여 독립변인들의 값의 변화에 따라 반응값(종속변인의 값)이 어떻게 달라지는가를 예측한다.

2) 독립변인들의 어떠한 값에서 반응값이 최적화(optimize) 될 것인가를 찾아낸다.

3) 가장 적은 수의 실험으로 가장 좋은 정보를 주는 실험계획법이 무엇인가를 고찰하고, 데이터 분석을 통하여 추정되는 적합한 반응표면(fitted surface)의 통계적인 성질을 규명한다.

위의 3가지 내용은 반응표면분석법을 통하여 달성할 수 있다.

하나의 구성체가 여러 개의 성분의 혼합으로 이루어져 있고, 각 성분의 혼합비율(mixing proportion)이 문제가 되는 경우가 있는데, 이처럼 몇 개 성분의 혼합물에 관한 실험에서 어떠한 성분이 관심이 있는 반응값에 유의한 영향을 미치며 반응을 최대 또는 최소로 만드는 최적혼합비율을 찾고자 하는 반응표면분석을 혼합물분석법이라고 부른다.⁸

혼합물에 관한 실험계획을 처음으로 체계적으로 연구한 사람은 Scheffe이며^{11,12} 그 후 많은 통계학자들이 이 분야에 관한 연구결과를 발표하였다. 이들 중 특기할 만한 논문은 Draper와 Lawrence,¹³ McLean과 Anderson,¹⁴ Murty와 Das,¹⁵ Sneew와 Marquardt,^{16,17} Park 등이^{18,19} 있다.

실 실험

시료의 제조 및 분석. 치약제의 적절한 수분 농도를 유지시켜 주고 상을 안정화시키기 위한 습윤제로서 솔비톨과 글리세린 그리고 폴리(에틸렌 글리콜) (PEG1500)이 사용되었다.

기포제는 치약제에 가장 널리 이용되는 계면활성제인 라우릴황산 나트륨(SLS)을 사용하였고, 치약의 물리적 세정력에 있어 큰 역할을 담당하는 연마제는 이산화규소를 사용하였다. 그 밖에 치약의 레올로지 속성에 직접적 영향을 미치지 않는 약용성분(불소)이나 감미제,

항료 등은 첨가하지 않았다.

수용성 폴리머 결합제는 CMC와 carbomer, Mg/Al silicate의 3종의 혼합물로 구성이 되어 진다.

이 연구에 사용된 치약제들을 제조하기 위하여 우선 솔비톨, 글리세린, PEG와 증류수를 혼합하여 균일한 상태로 만들고 연마제와 계면활성제, 그리고 수화된 결합제 혼합물을 투입하였다. 치약 제조용 믹서를 75 mHg 진공 상태로 조정하여 교반 중 발생하는 기포를 탈포시켜 주면서 2000 rpm의 속도로 1000초 동안 교반을 시작했다.

동등한 조건에서의 비교를 위하여 모든 치약제들의 제조는 같은 세팅 조건으로 진행하였다.

이렇게 제조된 치약제들의 응력, 겔 강도, 늘어짐, 그리고 탄성을 측정하기 위하여 Rheometer CL-300(Sun Scientific Co., LTD.)와 컨트롤패널 CL-500DX가 사용되었다.

실험 방법. 진동형 레오미터인 oscillatory rheometer로 치약제 시료의 속성을 측정하였으며, 응력과 겔 강도를 측정하기 위한 겔 강도 타입과 탄성, 늘어짐을 측정하기 위한 mastication 타입의 2가지 타입으로 연구 실험을 진행하였다.

겔 강도 타입 측정은 1회의 oscillation을 통하여 값을 얻을 수 있었고, mastication은 2회의 진동 반복 운동을 통하여 측정값을 얻었다. 원통형 타입의 어댑터가 사용되었으며 시료를 담은 용기는 V-round 타입을 사용하였다. 시료의 진동 이동 거리는 10.0 mm, 그리고 테이블 속도는 120 mm/min으로 동일 세팅하였다.

겔 강도 Type Test. 겔 강도 타입의 테스트는 응력(g)값과 겔 강도(dyne/cm²) 값을 제공하여 준다.²⁰

국제적으로 수용되는 방법으로(Broom standard), 시료의 침투지점(penetration point)에 도달하면 시료테이블이 자동으로 상향 움직임을 멈추게 되고, 순간적으로 그 시점의 응력을 알려준다(Figure 1).

이론상 압력 응력이나 변형률은 그것이 증가하거나 감소하건 간에 순간적으로 부과되는 것으로 간주한다.²¹

압력 이완 시간은 초기 피크부터 $(P_1 - P_2)/e$ 지점에 도달하기까지의 시간 간격으로써 정의된다. 이 때 e 는 자연로그 e 를 의미한다(Figure 2).

Mastication Type Test. Mastication test는 늘어짐을 초 단위로 알 수 있고, 탄성을 % 단위로 제공한다. 또한 치약제의 레올로지 속성 연구에는 자주 사용되지 않지만 brittleness, gumminess, cohesiveness, adhesiveness와 같은 정보도 얻을 수 있다.²² 이

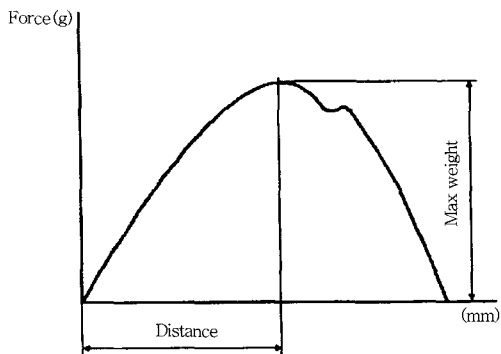


Figure 1. Principles of gel strength type test.

타입에서는 미리 세팅된 압력이 적용되고, 테스트 어댑터는 다시 당겨진다. 필요하다면 원위치로 돌아오기 전 잠시 멈추는 시간을 지정해 줄 수도 있다. 그리고 압력은 다시 한 번 같은 식으로 적용이 된다.

이 때 늘어짐은 Figure 3의 H₂가 이루어지는 시간으로써 초(sec) 단위로 계산이 되며, 탄성은 첫 번째 압력이 적용될 때의 피크까지 도달하는 시간과 두 번째 피크까지 도달하는 시간의 백분율로써 산출되며 $B_1/B_2 \times 100$ 의 계산식을 통해 % 단위로 얻어진다(Figure 3).

결과값과 그래프 산출물을 얻기 위한 소프트웨어는 RDS 2.0 프로그램을 사용하였고, 실험설계와 혼합물 반응표면분석을 위하여 minitab 1.3 프로그램을 사용하였다.

따라서 실험설계와 혼합물 반응표면 분석에 있어 독립변인은 CMC의 농도%(x_1), carbomer의 농도%(x_2), Mg/Al silicate의 농도%(x_3)로 설정하였으며, 종속변인은 응력 g(y_1), 겔 강도 dyne/cm²(y_2), 늘어짐 sec(y_3), 탄성 %(y_4)로 설정하였다.

실험은 혼합물 분석의 심플렉스 격자형 (simplex lattice) 모델(Figure 4)에 따라 Table 1과 같이 설계되었으며 실행 순서는 실험계획법에 의한 랜덤 순서를 따랐다. 모든 시료들은 같은 날 제조하고, 제조 후 7일이 되는 시점에서 같은 날 측정을 하였다.

목표로 하는 종속변인의 응답값은 다음과 같다 :

- 1) 응력은 200 g을 넘지 않아야 하고, 바람직한 기대치는 90 g이다.
- 2) 겔 강도는 5000 dyne/cm²보다 강해야 하며 목표값은 20000 dyne/cm²이다.
- 3) 늘어짐 측정값은 6.0초를 넘지 않아야 하며 바람직하게는 4.0 초 정도가 적당하다.
- 4) 탄성은 90% 이상이어야 하며 목표값은 150%이다.

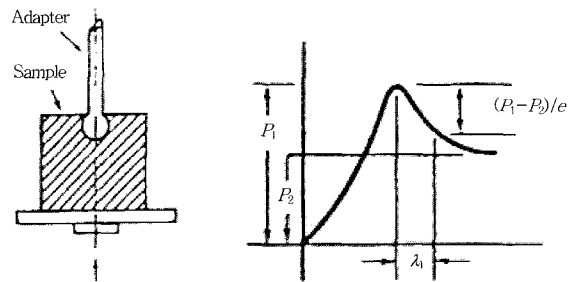


Figure 2. Gel strength type test and calculation method.

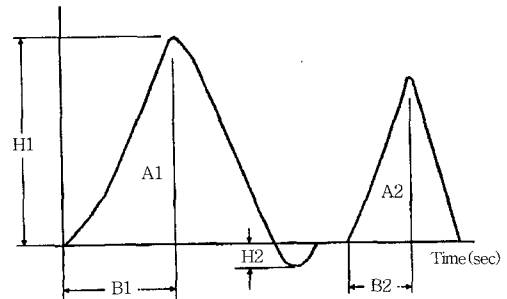


Figure 3. Mastication type test and calculation method : The continuous up/down operating feature provides informations about the sample.

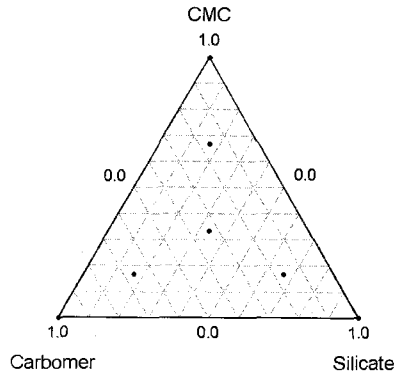


Figure 4. Experimental design plots for three components : It suggest seven experimental points.

Table 1. Design of Experiments

Std order	Run order	CMC (%)	Carbomer (%)	Silicate (%)
3	1	0.00	0.00	1.00
4	2	0.33	0.33	0.33
5	3	0.67	0.17	0.17
1	4	1.00	0.00	0.00
6	5	0.17	0.67	0.67
7	6	0.17	0.17	0.67
2	7	0.00	1.00	0.00

결과 및 토론

Regression for Mixtures. 일반적으로 혼합물 반응표면분석의 special cubic model에 대한 수식 형태는 다음과 같이 정의된다.

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

실험계획법에 따른 각각의 시료에 대하여 분석한 결과 응력에 대한 회귀식은 다음과 같이 얻어졌다.

$$\hat{y}_1 = 331.0x_1 + 359.0x_2 + 54.0x_3 - 266.0x_1x_2 - 20.0x_1x_3 - 752.0x_2x_3 + 5247.0x_1x_2x_3$$

β_3 의 54.0에 비해 β_2 와 β_1 의 값이 각각 359.0, 331.0으로, 훨씬 큰 값을 나타내고 있으므로, CMC와 carbomer의 농도가 치약제의 응력을 증가시키는 데에 크게 관여하고 있음을 알 수 있다. 이는 CMC와 carbomer의 점도 강화 능력에 따라 응력이 높게 형성되는 것으로 이해할 수 있다.

Figure 5는 응력과 수용성 폴리머 구성 비율 간의 상관관계를 보여 주는 contour plot을 나타내는 그래프이다. 이러한 그래프는 결과를 예측하는 데에 도움이 된다. 이 결과값에 따르면, 치약의 응력을 낮추고 짜짐성을 용이하게 하기 위해서는 전체 결합제 폴리머 비율 중 Mg/Al silicate의 함량을 높게 하는 것이 바람직함을 시사하고 있다.

겔 강도에 대한 회귀식은 다음과 같이 정의되었다.

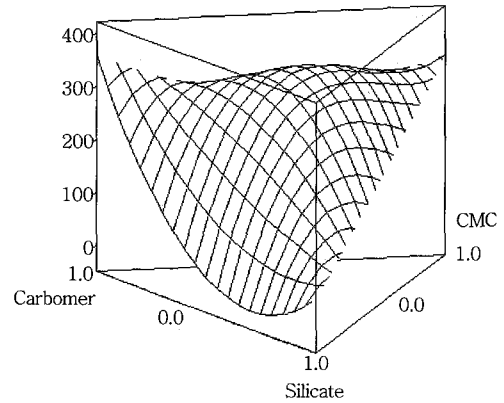


Figure 5. Three-dimensional mixture surface plot of yield stress : It indicates that CMC and carbomer have much influence on yield stress.

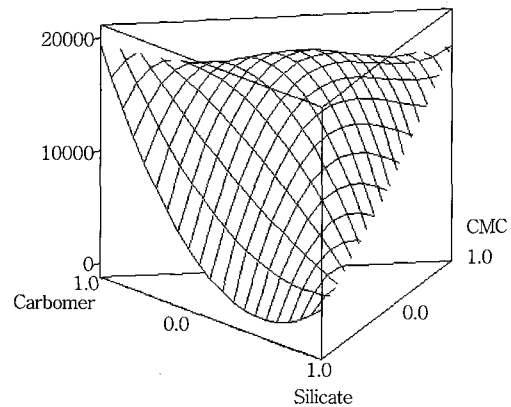


Figure 6. Three-dimensional mixture surface plot of gel strength : It indicates that CMC and carbomer have much influence on gel strength.

$$\hat{y}_2 = 17886x_1 + 19331x_2 + 3266x_3 - 7888x_1x_2 - 4554x_1x_3 - 36498x_2x_3 + 256695x_1x_2x_3$$

β_1 (17886)과 β_2 (19331)의 값이 β_3 값(3266) 보다 현저하게 높은 값을 가지므로, CMC와 carbomer의 농도가 치약제의 높은 겔 강도를 가능하게 함을 알 수 있다.

이 결과는 CMC와 carbomer가 우수한 3차원 구조 폴리머를 제공하기 때문이라고 판단된다.

이것은 역시 겔 강도와 수용성 폴리머 구성 비율 간의 contour plot을 통해 확인할 수 있었다(Figure 6).

늘어짐에 대한 회귀식은 다음과 같이 정의되었다.

$$\hat{y}_3 = 10.71x_1 + 4.95x_2 + 6.24x_3 - 41.16x_1x_2 - 38.82x_1x_3 - 0.66x_2x_3 + 45.70x_1x_2x_3$$

β_1 의 값이 10.71로 β_3 (6.24)나 β_2 (4.95)값에 비해 높은 결과값을 나타내고 있어, 높은 CMC의 농도가 치약제의 늘어짐을 길게 한다는 사실을 할 수 있다. 이것은 gum 류의 폴리머가 가지는 높은 점성에 의한 영향일 것으로 판단된다. 또한 셀룰로오스 분자가 다발로

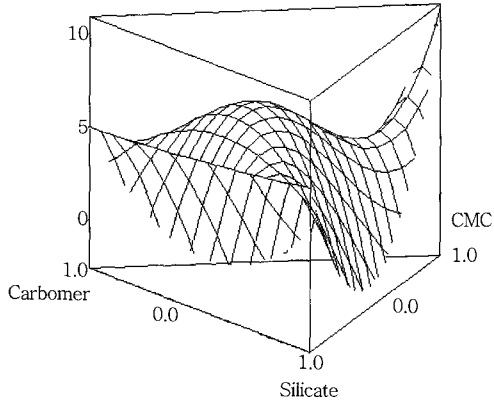


Figure 7. Three-dimensional mixture surface plot of stringiness : It indicates that CMC has much influence on stringiness.

될 때, 정연하게 배열되는 결정 영역을 50~60% 보유하기 때문에 끊어지기 보다는 늘어지는 속성을 가지고 있기 때문이다. 이는 CMC를 결합제로 단독 사용하였을 때 발생할 수 있는 단점으로, CMC의 농도를 최소화해야 짧은 늘어짐의 레올로지 속성을 얻을 수가 있다는 결론을 내리는 것이 가능하다. Figure 7은 늘어짐 속성에 대한 contour plot을 보여준다.

탄성에 대한 회귀식은 다음과 같이 제시되었다.

$$\hat{y}_4 = 117.8x_1 + 59.7x_2 + 111.3x_3 - 439.3x_1x_2 + 216.0x_1x_3 + 149.7x_2x_3 + 1278.1x_1x_2x_3$$

β_1 과 β_3 값이 각각 117.8과 111.3으로 β_2 의 59.7보다 높은 결과값을 나타냈고, 따라서 CMC와 Mg/Al silicate의 농도가 높을수록 점탄성이 높은 치약을 얻을 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

클레이는 높은 회복속도와 신속한 겔의 재형성능이 우수하며, 셀룰로오스는 선형고분자이지만 결정화도와 분자사슬간의 수소결합력이 높아²³ 탄성을 높이는 데에 크게 기여를 하고 있다.

또한 β_3 (+216.0) 값과 β_2 (+1278.1) 값이 양수(+)의 값을 가진다는 것은 두 변인 간의 시너지 효과를 의미한다.

따라서, CMC나 carbomer, Mg/Al silicate 등이 순수하게 사용될 때보다 CMC와 Mg/Al silicate을 혼용하거나 혹은 carbomer와 Mg/Al silicate가 혼용될 경우 더 높은 탄성 강화의 효과를 기대할 수 있음을 설명하고 있다. 이는 Mg/Al silicate가 다른 폴리머들과 상승효과가 있다고 알려져 있는 사실과도 일치하는 결과이다. Figure 8은 탄성의 contour plot을 통해 결합제 폴리머의 구성비율 간의 상관관계를 보여준다.

반응값의 최적화. Figure 9는 위에서 얻어진 반응값들을 토대로 모든 값을 충족시킬 수 있는 제한선을 통하여 설계영역을 나타내 준다. 이 그래프는 이 실험을 통하여 구하고자 한 응력, 겔 강도, 늘어짐, 탄성으로 구성된 치약제의 레올로지 속성을 만족시킬 수 있는 수용 가능한 영역을 확인 가능하게 해 준다.

이 영역에 포함되는 영역의 처방 중 최적의 값을 예측하는 것은 반응 최적화(responses optimization) 프로세스를 통하여 예측할 수 있다.

이상적인 치약의 특성 개선을 얻기 위하여 반응 최적화 과정을 통해 얻은 값은 Table 2에서 나타나는 바와 같이 0.15% 농도의 CMC

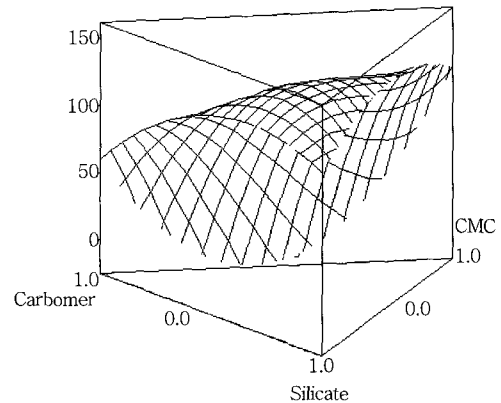


Figure 8. Three-dimensional mixture surface plot of springiness : It indicates that CMC and silicate would be helpful to increase strengthen springiness.

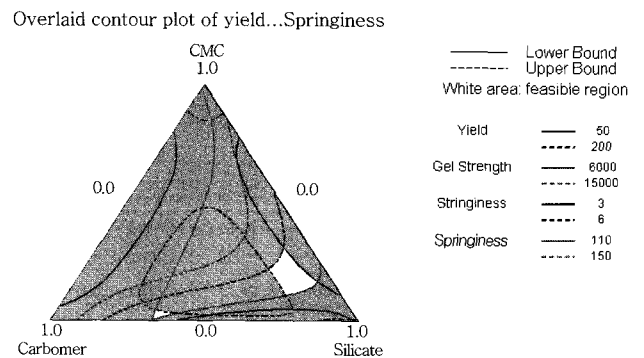


Figure 9. Overlaid contour plot of yield stress, gel strength, stringiness, and springiness : White areas show feasible region.

Table 2. Responses Optimization Data

Parameters	Goal	Lower	Target	Upper
Yield Stress	Minimum		90	200
Gel Strength	Maximum	5000	20000	
Stringiness	Minimum		4	6
Springiness	Maximum	90	150	
Components				
CMC	=0.15089			
Carbomer	=0.08643			
Silicate	=0.76268			
Predicted Responses				
Yield Stress	= 119.01	desirability = 0.51657		
Gel Strength	= 6381.05	desirability = 0.02722		
Stringiness	= 4.20	desirability = 0.90047		
Springiness	= 137.19	desirability = 0.78655		

와 0.09% 농도의 carbomer, 그리고 0.76% 농도의 Mg/Al silicate로 구성된 결합제의 구성비이다. 이 최적화된 통계예측 값을 통하여 기대할 수 있는 반응값을 살펴보면, 응력은 약 119 g의 값을 기대할 수 있다. 이는 응력이 200 g을 넘지 않아야 하고 목표치는 90 g으로 설정하였던 목표값에 상당히 근접한 예측값이다. 겔 강도는 최소 5000 dyne/cm² 이상을 유지하여야 하고 바람직하게는 20000 dyne/cm²

의 겔 강도를 목표로 하였으며, 최적화된 조성에서의 예측값은 6381 dyne/cm²로, 최소값을 넘는 겔 강도이긴 하지만 목표로 하였던 값에는 다소 못 미치는 예측값을 확인할 수 있었다. 늘어짐은 6초를 넘지 않아야 하며 바람직하게는 4초에 근접할 것을 목표로 하였으며 최적화 프로세스를 통한 예측값은 4.20초로 목표로 하였던 늘어짐 속성 개선에 가까운 값을 확인할 수 있었다. 끝으로 탄성은 90% 이상을 유지하여야 하며 그 목표값은 150%로 설정하였다. 이 실험에서의 예측값은 137.2%로 역시 목표로 하였던 150%의 탄성에 근접한 개선을 기대할 수 있었다.

반응값 최적화를 통해 결정된 성분비를 토대로 치약제 견본을 제조하여 같은 시험 방법에 의해 반응값을 확인한 결과(Table 3), 제안된 성분비에 따라 결합제를 조성하였을 때 기존 대비 치약제의 레올로지 속성을 개선할 수 있음이 입증되었다.

최적화된 결합제 성분비로 치약제를 제조하였을 때 그 응력은 97 g으로, 목표로 하였던 90 g에 근접한 반응값을 나타냄을 알 수 있었고 이는 기존 대비품의 482 g의 응력에 비해 현저하게 개선된 반응값으로써 치약 용출 용이성을 강화하였다고 볼 수 있다.

겔 강도는 이상적인 목표값이었던 20000 dyne/cm²에는 미치지

못하는 겔 강도를 나타냈고, 최적화 프로세스의 예측값이었던 6381 dyne/cm²에도 다소 못 미치는 반응값을 보였지만 5248 dyne/cm²으로, 원하는 범위는 만족시키고 있어 겔 상을 유지하여 분산안정성을 확보하는 데에는 문제가 없었다.

반응표면분석법의 최적화 프로세스를 통한 예측값과 실제 반응값 간의 차이가 생기는 것은 이 실험계획에서 설정한 모델만으로는 반응값에 대한 완벽한 선행회귀식을 설명하지 못하였기 때문으로 판단이 된다. 실제 반응값이 목표로 하였던 최소값이나 최대값도 충족시키지 못할 경우에는 실험설계의 영역에 대해 실험점을 늘려 추가로 실험함으로써 보다 선행회귀식의 설명력을 높이고 실제 모델에 더 근접한 값을 얻을 수 있다.

시간 단위로 측정되는 치약제의 늘어짐에 있어서는 4.48 sec로 반응표면 분석의 예측값인 4.20 sec와 거의 일치하였다. 이는 개선 전의 치약이 가지고 있던 6.10 sec에 비해 상당히 개선된 결과로, 치약제의 늘어짐 시간을 단축시킴으로써 사용감을 크게 개선하였다. 끝으로, 치약제의 탄성 측정 결과는 목표값이었던 150%에 근접한 147%로 예측값인 137.2% 이상의 탄성을 나타냈으며 이는 기존 개선 전 치약이 가지고 있던 117% 대비 매우 높은 결과값으로 치약제의 탄성 또한 개선되었음을 확인할 수 있었다.

결론

이 연구에서는 치약제의 대표적인 결합제인 CMC와 보조결합제로서 carbomer, Mg/Al silicate의 적절한 처방비율을 구명함으로써 치약제의 레올로지 속성을 개선하였다. 통계적인 실험설계와 이에 따른 처방 시험을 통해 개선하고자 하는 네 가지 레올로지 속성인 응력, 겔 강도, 늘어짐, 탄성의 값을 측정하였고, 이 반응값들을 토대로 역시 통계적 접근인 혼합물 반응표면분석법을 통하여 각각의 결합제가 각각의 레올로지 속성에 미치는 영향을 파악한 뒤, 최적화 작업을 통해 모든 반응값을 최대한 만족시켜 줄 수 있는 결합제 혼합 비율을 예측하여 이를 검증하였다.

실험 결과 CMC와 carbomer의 농도가 높을수록 치약제의 겔 강도를 높일 수 있었지만 높은 CMC, carbomer 농도는 응력의 상승을 초래하는 것을 확인할 수 있었다. CMC는 또한 치약제의 늘어짐에 있어서도 가장 직접적인 영향을 주고 있었다. 탄성을 높이기 위해서는 CMC와 Mg/Al silicate의 농도를 높여주어야 함을 확인할 수 있었고, 또한 Mg/Al silicate는 CMC나 carbomer와 함께 사용될 경우 치약제의 탄성을 개선하는 데에 있어 시너지적 효과를 얻을 수 있음을 예측할 수 있었다.

반응값 최적화 작업을 통하여 바람직한 치약제의 레올로지 속성을 모두 만족시킬 수 있는 최적의 결합제 조성비를 탐색한 결과 약 0.15%의 CMC, 0.09%의 carbomer, 0.76%의 Mg/Al silicate 비율임을 확인할 수 있었고, 제시된 결합제 조성비율에 따라 치약제를 제조하여 같은 방법으로 반응값을 검토한 결과, 응력은 97g(개선 전 482 g), 겔 강도는 5248 dyne/cm²(개선 전 25863 dyne/cm²)으로 응력을 낮추어 짜짐성을 용이하게 하면서도 최소한의 겔 강도는 유지하기 위한 조건을 만족시켰고, 4.48 sec의 늘어짐(개선 전 6.10 sec)과 147%의 탄성(개선 전 117%)의 결과값을 통해 치약을 짜낸 후 늘어지는 현상을 최소화하고 신속하게 본래의 형태로 회

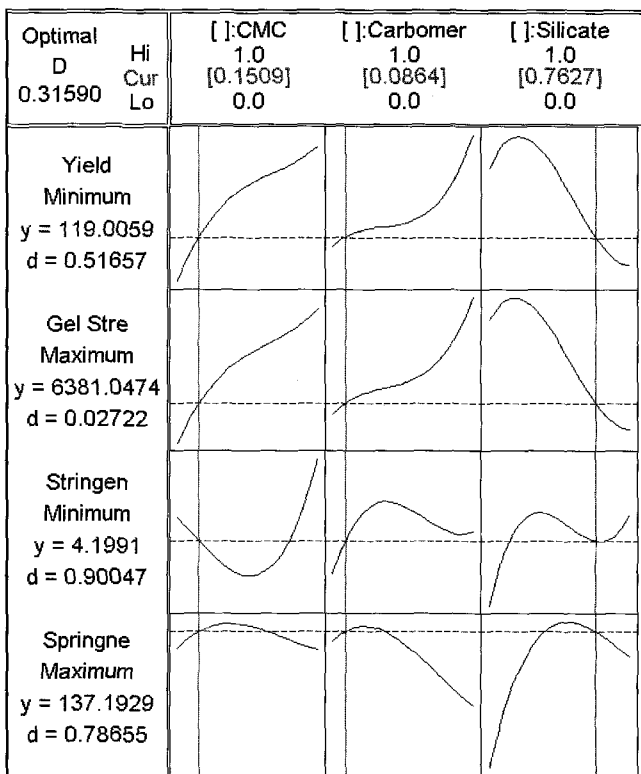


Figure 10. Responses optimization process : It presents each trace plot of predicted rheological properties and optimal solution.

Table 3. Rheological Properties After Optimization

Rheological properties	Control	Modified
Yield stress(g)	482	97
Gel strength(dyne/cm ²)	25863	5248
Stringiness(sec)	6.10	4.48
Springiness(%)	117	147

복되는 속성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Pader, in *Oral Hygiene Products and Practice*, Marcel Dekker, New York, chap. 11 (1988).
2. M. Pader, *Cosmetics & Toiletries*, **98**, 71 (1983).
3. M. Pader, in *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*, Marcel Dekker, New Jersey, chap. 6 (1993).
4. R. L. Davidson, ed., *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, McGraw-Hill, New York, 1980.
5. Stabileze 06 Thickener/Stabilizer Method for Thickening and Gelling, ISP Technical Literature STAB06-2.
6. Magnabrite Magnesium Aluminium Silicate, American Colloid Company Technical Literature IC500.
7. D. B. Braun and M. R. Rosen, *Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application*, William Andrew, New York, 2000.
8. S. H. Park, *Design of Experiments*, Minyungsa, Seoul, 1984.
9. J. S. Jang and S. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 584 (1994).
10. Madan Kumar Kharel and H. C. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 427 (2002).
11. H. Scheffe, *J. Roy. Statist. Soc. B*, **20**, 344 (1958).
12. H. Scheffe, *J. Roy. Statist. Soc. B*, **25**, 235 (1963).
13. N. R. Draper and W. E. Lawrence, *J. Roy. Statist. Soc. B*, **27**, 450 (1965).
14. R. A. McLean and V. L. Anderson, *Technometrics*, **8**, 447 (1966).
15. J. S. Murty and M. N. Das, *Ann. Math. Statist.*, **39**, 1517 (1968).
16. R. D. Snee and D. W. Marquardt, *Technometrics*, **16**, 399 (1974).
17. R. D. Snee and D. W. Marquardt, *Technometrics*, **18**, 19 (1976).
18. S. H. Park, *Technometrics*, **20**, 273 (1978).
19. S. H. Park and N. K. Sunh, *Journal of the Korean Statistical Society*, **9**, 145 (1980).
20. Rheometer CR-X User's Manual, SUN Scientific Rheometer (1999).
21. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walets, *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publishers, B. V., 1989.
22. H. J. Choi, *Rheological Properties of Chitosan-Buckwheat Gel Products*, Inje University, Biohealth Products Research Center, 2005.
23. D. H. Lee, J. H. Lee, M. S. Cho, S. H. Choi, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **28**, 201 (2004).