

## 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전의 유동특성에 미치는 영향

조 춘 구<sup>†</sup> · 이 강 연 · 김 동 남

승실대학교 환경화학공학과  
(2009년 5월 20일 접수, 2009년 5월 30일 수정, 2009년 6월 5일 채택)

### The Influences of Fatty Alcohol and Fatty Acid on Rheological Properties of O/W Emulsion

Choon Koo Zhoh<sup>†</sup>, Kang Yen Lee, and Dong Nam Kim

Department of Chemical & Environmental Engineering, Soonsil University 511, Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea

(Received May 20, 2009; Revised May 30, 2009; Accepted June 5, 2009)

**요 약:** Oil in water (O/W)에멀전에서 에멀전 안정화제로 사용되는 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전의 유동특성에 미치는 영향을 점도와 rheograms으로 분석하였다. 고급알코올과 고급지방산의 탄소 체인 길이가 증가할수록 O/W에멀전의 점도가 상승하는 경향을 나타내었으며 고급알코올의 점도 상승 효과가 고급지방산보다 우수하였다. 또한 에멀전 제조에 사용된 계면활성제의 친유부의 탄소 체인 길이에 유사한 스테아릴알코올과 세테아릴알코올의 점도 상승 효과가 가장 우수하였다. 고급알코올과 고급지방산이 첨가된 O/W에멀전은 화장품 에멀전이 보여주는 유동특성인 shear thinning을 나타내는 pseudo-plastic 유체였다. 세틸알코올, 세테아릴알코올과 스테아릴알코올이 첨가된 O/W에멀전은 thixotropy이었으며 농도가 증가할수록 thixotropic 현상이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 고급지방산보다는 고급알코올이 첨가된 O/W에멀전이 더 thixotropic한 유동특성을 나타내었다. O/W에멀전의 안정성과 관련된 점도상승과 사용감과 관련된 spreadability 향상을 위해 에멀전 안정화제로 고급지방산보다는 고급알코올의 사용이 적합하리라 생각된다.

**Abstract:** The objective of this study is to analyze the influences of fatty alcohols and fatty acids on rheological properties of oil in water (O/W) emulsions using viscosity and rheograms. As the chain length of fatty alcohols and fatty acids lengthened, the viscosity of emulsions was increased. The influence of fatty alcohols on viscosity enhancement was stronger than that of fatty acids. Both stearyl alcohol and cetearyl alcohol, which have carbon chain length similar to lipophilic portion of surfactant used in emulsion preparation, had showed the best increase in viscosity of O/W emulsions. O/W emulsions prepared with fatty alcohols and fatty acids were pseudo-plastic fluid and they showed shear thinning behaviour like as the common cosmetic emulsions. O/W emulsions prepared with cetyl alcohol, cetearyl alcohol and stearyl alcohol were thixotropic fluids and thixotropy increased with an increase in the concentration of fatty alcohols and fatty acids. Also O/W emulsions prepared with fatty alcohols were more thixotropic than those prepared with fatty acids. For the sake of viscosity increase related to O/W emulsions stability and spreadability enhancement related to payoff, it is thought that fatty alcohols are more useful than fatty acids in the O/W emulsions as the emulsion stabilizer.

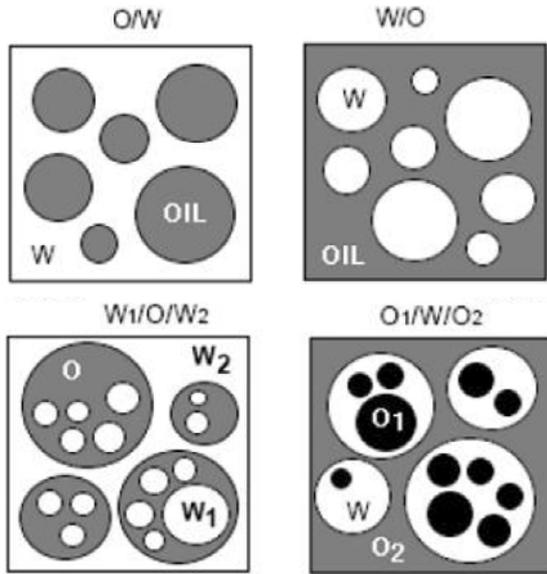
**Keywords:** fatty acid, fatty alcohol, hysteresis loop, spreadability, pseudo-plastic

## 1. 서 론

에멀전(emulsion)은 물과 오일처럼 서로 혼합되지 않

는 두 액체의 한 쪽을 미립자(분산질)로서 다른 쪽 액체(분산매)중에 안정한 상태로 분산시킨 것으로 화장품, 제약, 식품, 도료 등에 널리 이용되고 있다[1-4]. 에멀전은 분산형태에 따라 oil-in-water (O/W)에멀전과 water-in-oil (W/O)에멀전이 있다. 또한 다상에멀전(multi-

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ckzhoh@ssu.ac.kr)



**Figure 1.** Schematic diagram of emulsion types (W, W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> = water; O, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> = oil).

ple emulsion)으로 O/W에멀전이 오일에 재분산된 oil-in-water-in-oil (O/W/O)에멀전과 W/O에멀전이 물에 재분산된 water-in-oil-in-water (W/O/W)에멀전이 있으며[5,6] Figure 1에 분산형태에 따른 에멀전을 나타내었다. 에멀전은 주로 물, 오일, 계면활성제로 구성되어 있으며 열역학적으로 불안정하여 크리밍(creaming), 응집(flocculation), 합일(coalescence) 등을 거쳐 분리된다[7]. 이런 에멀전의 분리를 지연시키고자 점증제(thickener), 유화안정제(emulsion stabilizer), 고분자(polymer), 보조계면활성제(co-surfactant) 등이 첨가되며 수상과 유상의 비율, 분산된 유화입자의 크기 및 분포, 유화제의 농도, 유화온도, 제타전위 등이 조절된다.

향장품(cosmetics and toiletries)과 제약분야에서 친수성과 친유성 활성성분을 전달하는 운반체(carrier)로 에멀전이 널리 응용되고 있으며[8] 에멀전의 안정성 증대를 위해 점증제인 검(gum), 클레이(clay), 셀룰로오스(cellulose), 폴리에틸렌(polyethylene), 실리카(silica) 등과 유화안정제인 고급알코올(fatty alcohol), 고급지방산(fatty acid)이 사용된다. 또한 카보머, 폴리아크릴레이트와 같은 고분자, 글리세릴에스테르과 같은 보조계면활성제도 사용된다. 유화안정제인 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전 제조 시 널리 사용되지만 에멀전의 안정화에 미치는 영향에 대하여 자세한 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전의 유동특성에 미치는 영향을 점도와 전

단응력(shear stress)와 전단속도(shear rate)의 관계를 나타내는 rheograms로 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

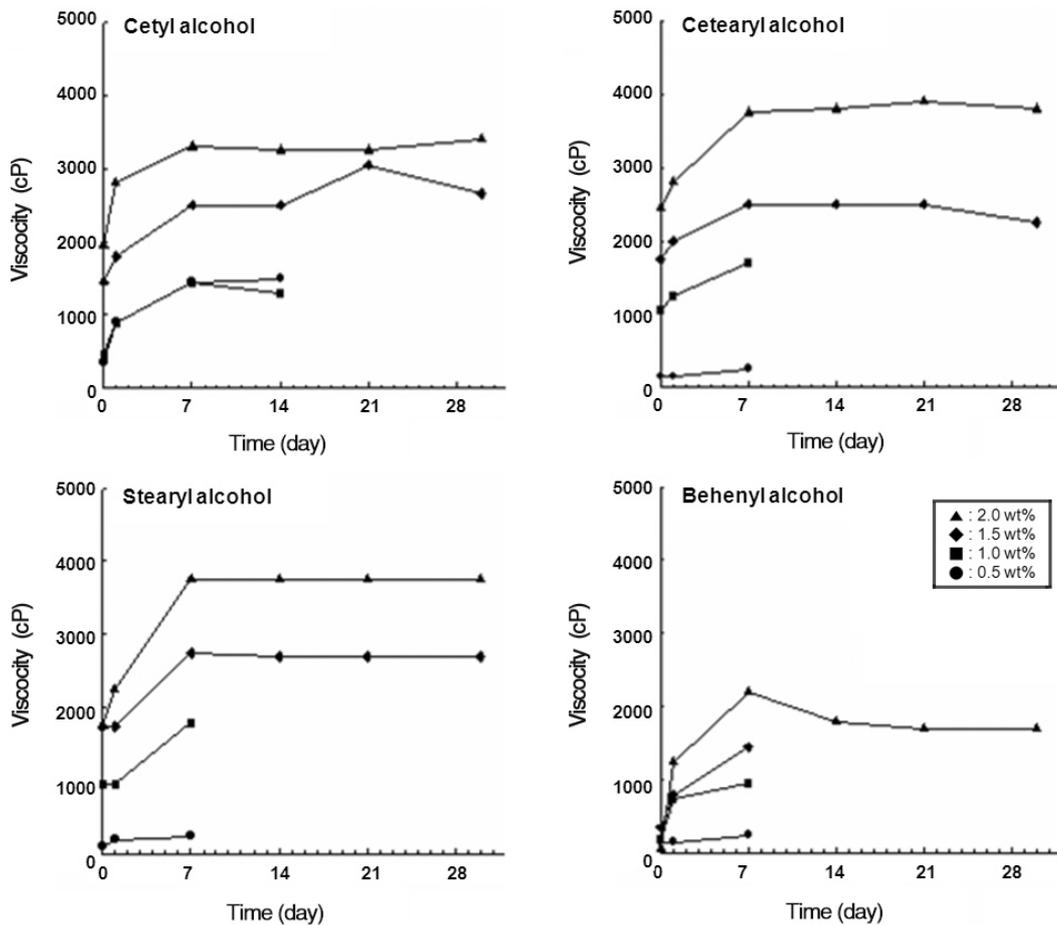
O/W에멀전 제조에 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)로 친수성 계면활성제인 폴리소르베이트 60(poly-sorbate 60, Croda Singapore Pte Ltd., Singapore)과 친유성 계면활성제인 소르비탄 스테아레이트(sorbitan stearate, Croda Singapore Pte Ltd., Singapore)를 혼합하여 사용하였다. 분산상인(dispersed phase) 오일은 유동 파라핀(liquid paraffin, Yakuri pure chemicals, Japan)을 사용하였다. 고급알코올은 세틸알코올(cetyl alcohol, Henkel KGaA, Germany), 세테아릴알코올(cetearyl alcohol, Cognis, Germany), 스테아릴알코올(stearyl alcohol, Kao Corporation, Japan), 베헤닐알코올(behenyl alcohol, Henkel KGaA, Germany)을 사용하였으며 세테아릴알코올의 조성은 세틸알코올이 47.5 %, 스테아릴알코올이 49.4 %였다. 고급지방산으로는 라우린산(lauric acid, LG H&H, Korea), 미리스틴산(myristic acid, LG H&H, Korea), 팔미틴산(palmitic acid, LG H&H, Korea), 스테아린산(stearic acid, LG H&H, Korea)을 사용하였다. 연속상(continuous phase)으로는 보습제로 자주 이용되는 글리세린(glycerin, Junsei chemical co., Ltd, Japan)을 녹인 증류수(distilled water)를 사용하였다.

### 2.2. O/W에멀전 제조

유동 파라핀에 비이온 계면활성제, 고급알코올과 고급지방산을 넣어 80 ~ 85 °C까지 가온하여 용해시켜 분산을 만든 후 80 °C의 글리세린이 용해된 증류수에 분산상을 넣고 homogenizer (T. K. homomixer Mark II f model, Tokushu Kika Co. Ltd., Japan)를 이용하여 3,000 rpm으로 5 min 동안 유화(emulsification)한 뒤 30 °C까지 냉각하여 O/W에멀전을 제조하였다. 비이온 계면활성제, 유동 파라핀, 글리세린의 양은 일정하게 고정하였으며 고급알코올과 고급지방산은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%의 농도로 변화시켜 에멀전을 제조하였다. 고급알코올과 고급지방산의 농도변화에 맞추어 증류수의 양을 변화시켜 100.0 wt%까지 정용하였으며 O/W에멀전의 조성을 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Ingredients and Composition of O/W Emulsion

Classification	Material	Percentage of usage (wt%)	
		No. 1	No. 2
Continuous phase	Distilled water	Add to 100.0	
	Glycerin	10.00	
Dispersed phase	Liquid paraffin	7.00	
	Polysorbate 60 (C <sub>18</sub> )	0.73	
Nonionic surfactant	Sorbitan stearate (C <sub>18</sub> )	0.67	
	Fatty alcohol	0.5, 1.0, 1.5, 2.0	-
Emulsion stabilizer	Fatty acid	-	0.5, 1.0, 1.5, 2.0



**Figure 2.** Viscosity of O/W emulsions containing various fatty alcohols as a function of time.

2.3. O/W에멀전의 점도측정

제조한 O/W에멀전의 점도측정은 Brookfield viscometer (RVDV II+, Brookfield Co., USA)를 사용하였다. O/W에멀전은 온도 25 ± 2 °C, 상대습도 60 ± 5 %에서 보관하면서 주기적으로 점도를 측정하였으며 측정 시

조건은 spindle No. 6, 20 rpm, 2 min이었다.

2.4. O/W에멀전의 Rheograms측정

O/W에멀전의 rheogram은 Rheometer (Brookfield R/S plus rheometer, Brookfield Co., USA)를 이용하여

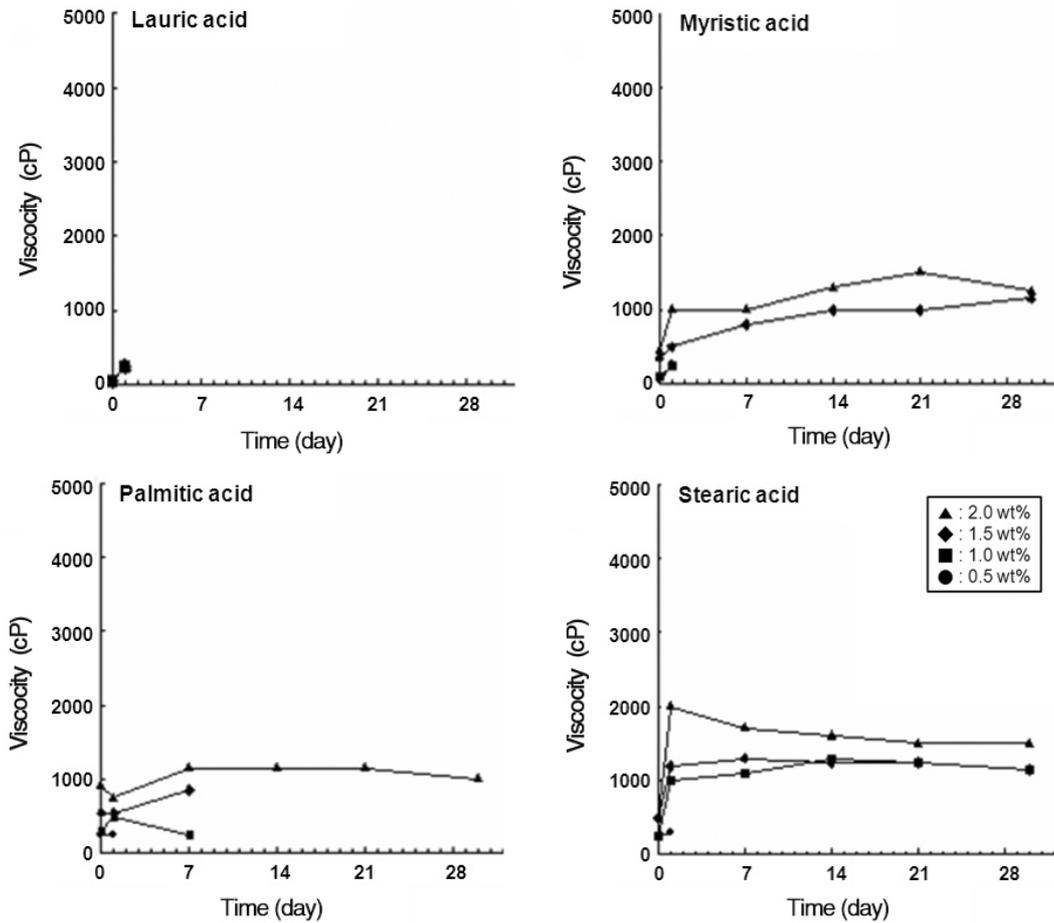


Figure 3. Viscosity of O/W emulsions containing various fatty acids as a function of time.

측정하였다. 제조된 O/W에멀전은 온도  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 상대 습도  $60 \pm 5 \%$ 에서 보관하고 제조한 익일에 cone/plate type 1°, spindle C75-1로 shear rate  $0 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ 의 범위에서 왕복 6 min 동안 측정하였다.

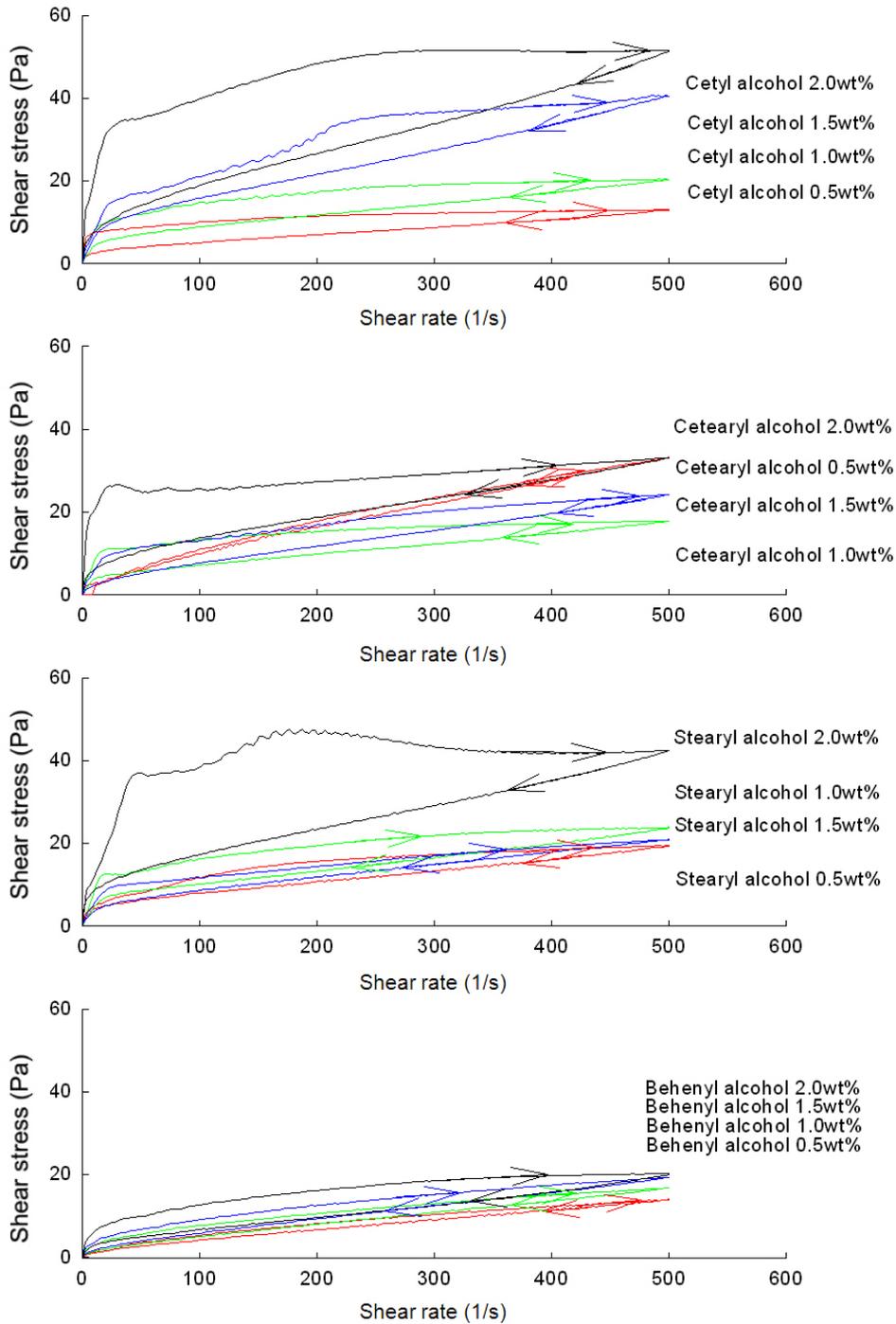
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. O/W에멀전의 점도

고급알코올과 고급지방산의 농도를 0.5 ~ 2.0 wt%로 변화시켜 제조한 O/W에멀전의 점도를 고급알코올은 Figure 2에 고급지방산은 Figure 3에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 상이 분리된 O/W에멀전의 점도는 상 분리 후 측정하지 않았다.

세틸알코올( $C_{16}$ )을 첨가한 O/W에멀전의 점도는 30 일 경과 후 1.5 wt%에서 2,650 cP, 2.0 wt%에서 3,400 cP이었으며 세테아릴알코올( $C_{16} + C_{18}$ )은 1.5 wt%에서 2,250 cP, 2.0 wt%에서 3,800 cP, 스테아릴알코올( $C_{18}$ )은

1.5 wt%에서 2,400 cP, 2.0 wt%에서 3,600 cP, 베헤닐알코올( $C_{22}$ )은 2.0 wt%에서 1,700 cP이었다. 라우린산( $C_{12}$ )을 첨가한 O/W에멀전의 점도는 30 일 경과 후 모든 농도에서 상 분리 현상이 나타났으며 미리스틴산( $C_{14}$ )의 경우 1.5 wt%에서 1,050 cP, 2.0 wt%에서 1,130 cP를 나타냈으며 팔미틴산( $C_{16}$ )는 2.0 wt%에서 1,000 cP, 스테아린산( $C_{18}$ )는 1.5 wt%에서 1,300 cP, 2.0 wt%에서 1,700 cP이었다. 고급알코올과 고급지방산의 농도가 증가할수록 O/W에멀전의 점도가 증가하였으며 고급알코올을 첨가한 O/W에멀전이 고급지방산을 첨가한 O/W에멀전보다 더 높은 점도를 나타내었다. 또한 고급지방산은 탄소 체인이 길어질수록 점도가 증가하였으며 고급알코올은 탄소 체인의 길이증가에 따라 점도가 증가하다가 베헤닐알코올에서는 점도가 감소하였다. O/W에멀전 제조에 사용된 계면활성제의 탄소 체인의 길이( $C_{18}$ )와 유사한 길이의 탄소 체인을 가진 세테아릴알코올( $C_{16} + C_{18}$ )과 스테아릴알코올( $C_{18}$ )의 점도가 가장 높았다.



**Figure 4.** Shear stress-shear rate rheogram of O/W emulsions prepared with different concentrations of fatty alcohols.

고급알코올과 고급지방산의 탄소 체인의 길이 즉, 소수성(hydrophobicity)이 증가함에 따라 O/W에멀전의 점도가 증가하는 것으로 생각되며 O/W에멀전을 형성시

키는 계면활성제의 탄소 체인의 길이와 근접하는 탄소수를 가진 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전의 점도를 더욱 상승시키는 것으로 생각된다.

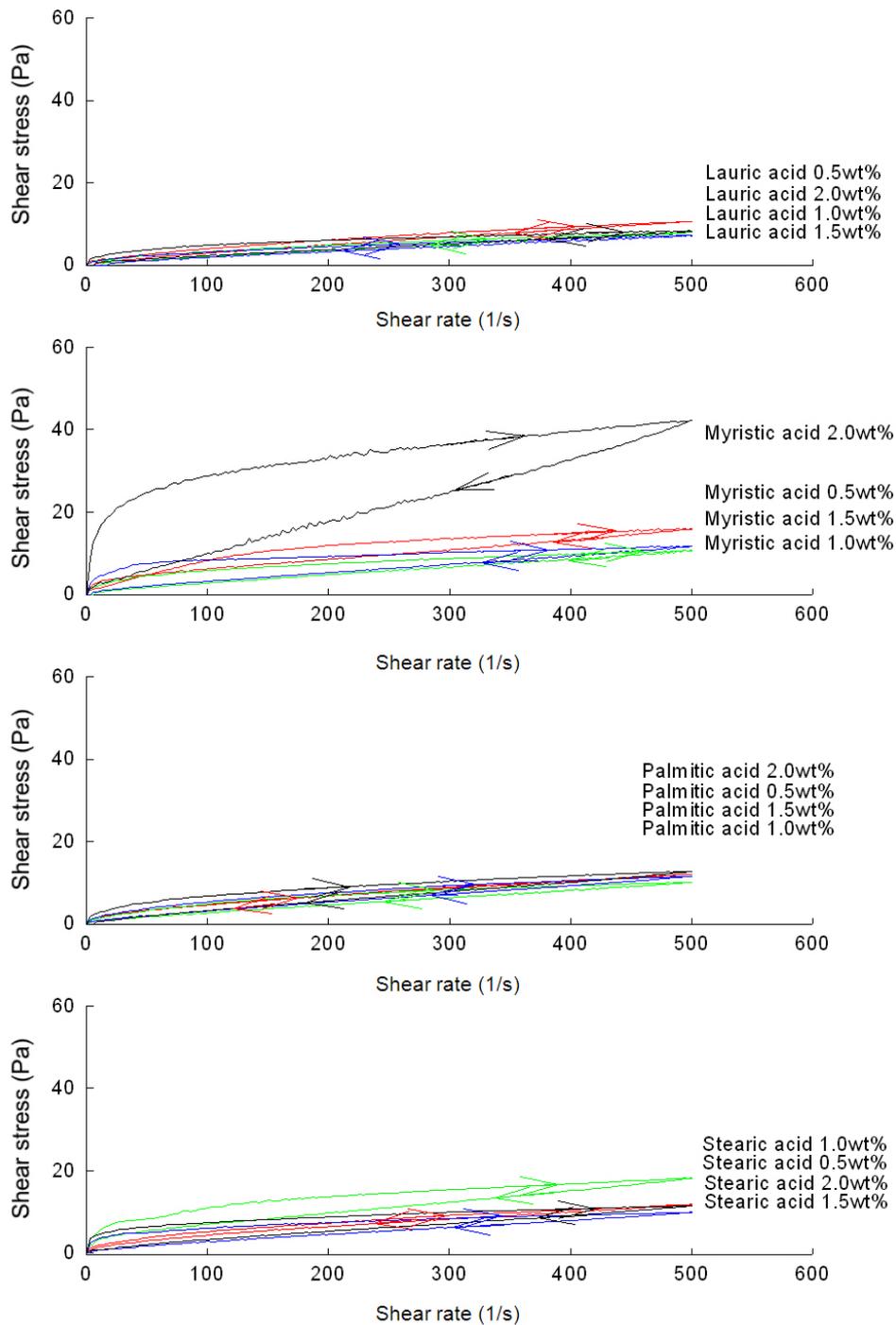


Figure 5. Shear stress-shear rate rheogram of O/W emulsions prepared with different concentrations of fatty acids.

### 3.2. O/W에멀전의 Rheograms

3.2.1. 고급알코올의 농도에 따른 O/W에멀전의 Rheograms  
Figure 4는 고급알코올을 첨가한 O/W에멀전의 rheo-

gram으로 모든 고급알코올에서 shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 시계방향의 hysteresis loop (HL)를 나타내었으며 shear thinning의 유동특성을 보이는 non-Newtonian의 pseudo-plastic 유체였다. Pseudo-plas-

tic의 유동특성은 대부분의 화장품 에멀전이 나타내는 유체거동[9]으로 고급알코올의 탄소 체인의 길이에 상관없이 모든 고급알코올에서 나타났다.

Shear rate의 변화에 따른 shear stress의 up and down curve로 둘러싸인 HL면적은 모든 고급알코올 2.0 wt%에서 가장 넓었으며 세틸알코올, 세테아릴알코올, 스테아릴알코올은 농도가 증가할수록 HL면적이 증가하는 경향을 나타내었고 베헤닐알코올도 HL면적이 증가하는 경향을 나타내었지만 다른 알코올에 비하여는 상대적으로 증가경향이 크지 않았다. 세틸알코올, 세테아릴알코올과 스테아릴알코올은 농도 증가에 따라 유체의 내부구조를 파괴하여 거동하는데 요구되는 값으로 해석되는 yield value[10]가 증가하였으나 베헤닐알코올은 모든 농도에서 거의 유사한 yield value를 나타내었다.

유동특성(flow properties)은 에멀전의 filling, mixing, packing과 에멀전을 사용하기 위해 용기 밖으로 내용물을 꺼내는 pumping과 같은 각 단계에 영향을 미치며 [11] 연고와 화장품의 formulation에서 time-dependent한 점도 변화를 나타내는 thixotropic 현상은 유효 성분의 효과적인 전달을 위해 유용하다[12]. HL면적은 에멀전의 thixotropy로 해석되는데[9] 모든 고급알코올에서 thixotropic 현상이 나타났으며 농도가 증가할수록 thixotropic 현상이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 세틸알코올, 세테아릴알코올과 스테아릴알코올의 thixotropic 현상이 베헤닐알코올보다 훨씬 크게 나타났는데 이는 O/W에멀전을 형성시키는 계면활성제의 탄소 체인의 길이와 근접하는 탄소수를 가진 고급알코올이 thixotropic 현상을 더 크게 나타내는 것으로 생각된다.

### 3.2.2. 고급지방산의 농도에 따른 O/W에멀전의 Rheograms

Figure 5는 고급지방산을 첨가한 O/W에멀전의 rheogram으로 고급알코올의 경우처럼 모든 고급지방산에서 shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 시계방향의 HL를 나타내었으며 shear thinning의 유동특성을 보이는 pseudo-plastic 유체였다. 라우린산, 팔미틴산과과 스테아린산은 거의 모든 농도에서 HL면적이 거의 나타나지 않았으며 yield value도 나타나지 않았지만 미리스틴산은 2.0 wt%에서 큰 HL면적이 형성되었다. 이는 라우린산, 팔미틴산과 스테아린산은 거의 thixotropic 현상을 나타내지 않으며 미리스틴산만 2.0 wt%에서 thixotropic 현상을 나타낸 것으로 해석된다.

고급알코올과는 달리 고급지방산은 O/W에멀전의 thixotropic 현상에 영향을 주지 않았으며 이는 고급지방

산의 thickening 작용이 고급알코올에 비하여 크지 않기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 고급알코올과 고급지방산이 O/W에멀전의 유동 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

고급알코올과 고급지방산의 탄소 체인이 길수록, 사용된 계면활성제의 친유부 탄소 체인의 길이에 근접할수록 O/W에멀전에 대한 점도 상승 효과가 크게 나타났으며 self-bodying작용을 하는 고급알코올의 점도 상승 효과가 고급지방산보다 우수하였다.

고급알코올과 고급지방산이 첨가된 O/W에멀전은 non-Newtonian의 pseudo-plastic 유체였으며 세틸알코올, 세테아릴알코올과 스테아릴알코올이 첨가된 O/W에멀전은 thixotropic 현상이 나타났고 그들의 농도가 증가할수록 thixotropic 현상이 증가하는 경향을 나타내었다. 화장품과 제약분야에서 널리 이용되는 크림, 로션, 연고제형은 주로 O/W에멀전으로 피부에 퍼 발라서 사용하게 되는데 shear에 의해 유동성이 증가하여 퍼발림성 (spreadability)을 상승시키는 thixotropic 현상이 유효 성분의 피부흡수에 영향을 미친다[13]. 따라서 O/W에멀전 제조 시에 안정성과 밀접한 관련이 있는 점도와 사용감에 관련이 있는 퍼발림성을 고려하여 유효안정제로 고급지방산보다는 고급알코올의 사용이 적당하리라 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. P. F. Becher, Strength degradation in SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by exposure to coal slags at high temperatures, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2805 (1984).
2. P. F. Becher, Encyclopedia of emulsion technology, **5**, 133, Marcel Dekker, New York (1985).
3. A. J. O'lenick Jr., Properties of surfactants: emulsions, *Cosmetics & Toiletries*, **120**(12), 91 (2005).
4. K. Klein, Formulating cosmetic emulsions: a beginner's guide, *Cosmetics & Toiletries*, **120**(1), 75 (2005).
5. T. Tadros, Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108**, 227 (2004).

6. R. Schueller and P. Romanowski, Understanding emulsion, *Cosmetics & Toiletries*, **113**(9), 39 (1998).
7. P. C. Heimenz, Principle of colloid and surface chemistry, 122, Marcel Marcel, New York (1986).
8. P. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.*, **38**, 231 (1985).
9. P. E. Miner, Rheological properties of cosmetics and toiletries, ed. Dennis Laba, 322, Marcel Dekker, New York (1993).
10. C. H. Lee, V. Moturi, and Y. G. Lee, Thixotropic property in pharmaceutical formulations, *J. Controlled Release*, **136**, 88 (2009).
11. H. A. Barnes, Thixotropy-a review, *J. Non-Newton. Fluid. Mech.*, **70**, 1 (1997).
12. B. Sheth, Viscosity measurement and interpretation of viscosity data, *J. Texture Stud.*, **7**(2), 157 (2007).
13. H. S. Bean, A. H. Beckett, and J. E. Carless, Advances in pharmaceutical science, 4, Academic press, London (1974).