

## 고분자수용액상에서의 스크레로글루칸의 레올로지 특성

김도훈<sup>†</sup> · 임형준 · 오성근\*

아모레퍼시픽기술연구원, \*한양대학교 화학공학과  
(2011년 3월 2일 접수, 2011년 3월 14일 수정, 2011년 3월 16일 채택)

### Rheological Characterization of Aqueous Scleroglucan Systems for Cosmetics

Do-Hoon Kim<sup>†</sup>, Hyung Jun Lim, and Seong-Geun Oh\*

Amore-Pacific Co. R&D Center 314-1, Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-729, Korea,

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 2, 2011; Revised March 14, 2011; Accepted March 16, 2011)

**요약:** 본 연구에서는 수용액상에서 스크레로글루칸의 레올로지 성질을 0.1 ~ 2 wt.%의 농도에서 레오미터와 점도계를 이용하여 측정하였다. 스크레로글루칸 겔은 다양한 염과 pH에서 강한 점증력을 보이며, 식물성 스퀴알란을 함유한 고분자 분산계에서 스크레로글루칸은 강한 오일 분산성질을 보인다. 또한 스크레로글루칸과 로커스트빈검 혼합물의 시너지효과를 관찰하였으며, 스크레로글루칸과 로커스트빈검의 혼합비율이 5 : 5일 때 가장 높은 점증 효과를 나타냈다. 이들 연구결과는 다양한 화장품 제형을 위한 점증제로써 스크레로글루칸의 가능성을 보여줄 것이다.

**Abstract:** The rheological properties of the aqueous solution of scleroglucan industrially produced by *Sclerotium rolfsii* at concentrations ranging from 0.1 % to 2 % (w/w) were determined by using brookfield viscometer and rheometer. Gel matrices of scleroglucans were stable over a wide range of pH and ionic strength in the aqueous medium. In the oil dispersion with phytosqualane in oil phase and three kinds of thickening agent in aqueous phase, scleroglucan showed the highest dispersion properties. The synergistic effect between scleroglucan and locust bean gum was also examined. The highest viscosity was obtained for the solution mixture at scleroglucan/locust bean gum weight ratio of 5 : 5. The results of this study suggest the potential of scleroglucan as thickener for a wide variety of cosmetic formulations.

**Keywords:** scleroglucan, locust bean gum, emulsion, thickener, rheology

## 1. 서 론

다당류는 그들의 분자 구조 때문에 물에 용해되었을 때 다양한 레올로지 거동을 보여줄 수 있는 천연고분자이다[1]. 그들의 기계적 물성은 다당류 주쇄와 그것의 결치환기에 의해 많은 영향을 받는다[1,2]. 천연고분자는 슈거 링 사이의 결합종류에 따라 코일, 반유연성 사슬 그리고 나선형 구조를 가지며, 높은 농도에서는 사슬 간 결합을 통해 3차원 결합 구조를 가지는 겔 구조체를 형성

하게 된다[1]. 또한 수용액상에서의 특이 레올로지 거동은 차별화된 사용감 소재로 사용될 수 있으며, 생체 친화성, 생분해성, 무독성의 성질을 가지는 천연고분자(다당류)는 화장품, 의약품 산업에서 에멀전 안정화제, 점증제로 폭넓게 연구되고 사용되어져 왔다.

천연고분자는 고점도의 히드로겔 네트워크를 통해 에멀전 입자의 합체 억제와 낮은 표면 활성 능력을 통한 에멀전 입자에 흡착을 하지 않음으로써 입자의 안정성을 높이는 등 다양한 형태의 메커니즘을 가지고 수용성 분산제 또는 O/W 에멀전의 안정화제로써 이용되어져 왔다 [3-5]. 또한 천연고분자는 합성고분자와 달리 분자 구조

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: dhkim777@amorepacific.com)

적 특징 때문에 혼합된 고분자 용액의 경우 분자 상호간 작용을 통해 매우 다른 레올로지 거동을 가지며, 이런 레올로지 거동을 통해 좀 더 차별화된 안정화, 사용감 소재로써 폭넓게 사용될 수 있다.

천연고분자는 많은 장점이 있음에도 불구하고 화장품 산업에는 합성고분자에 비해 많이 사용되지 못했다. 하지만 최근 웰빙과 환경에 대한 관심이 높아지면서 소재의 안전성에 대한 중요성이 매우 커지고 있기 때문에, 친환경 천연유래 고분자소재들이 크게 주목받고 있다. 그래서 본 연구에서는 다당류인 스크레로글루칸(scleroglucan)의 수용액상에서의 레올로지 거동 관찰을 통해 화장품 제형의 유화 안정화제 및 점증제로서의 가능성을 보여줄 것이다. 스크레로글루칸(scleroglucan)은 Sclerotium 균으로부터 배양 생산된 천연고분자로서, 독성이 없으며, 피부에 적용했을 때 자극을 일으키지 않는 특징을 가지고 있다. 이런 특징은 화장품제형에 적용 시 매우 중요한 요소가 된다. 또한 스크레로글루칸과 로커스트빈검 혼합계의 레올로지 연구를 통해 점증 시너지 효과를 관찰했으며, 이를 통해 스크레로글루칸의 물성을 개선하였다. 이 결과들은 화장품산업에서 O/W 에멀전의 안정화 및 점도 조절제로써 천연고분자인 스크레로글루칸이 적용되는데 많이 이용될 것이다.

## 2. 재료 및 실험

이 연구에 사용된 스크레로글루칸(scleroglucan, alban muller, France)은 Sclerotium rolfssii에 의해 생물학적으로 생산된 시료를 사용하였으며, 로커스트빈검(CPKelco, USA)은 일반적인 상업용 시료를 사용하였다. 스크레로글루칸의 농도별 점도는 회전점도계(brookfield viscometer DV-IIPro, 12 rpm, 2 min, spindle #3-4.25 °C)를 이용하여 측정하였다. 또한 스크레로글루칸의 수용액상과 에멀전 상에서의 레올로지 특성은 콘 어댑터(1°, 40 mm)를 가진 레오미터(AR2000, TA, USA)로 측정하였으며, 오실레이션모드에서 주파수스weep(frequency sweep)은 0.62에서 200까지의 주파수 범위(rad/s)에서 0.59 (pa)의 응력에서 측정되어졌다. 스크레로글루칸(0.5 %)을 이용하여 고분자분산계를 만들었다. 오일 분산계는 5 wt.% 식물성 스크알란 오일(Croda, France)을 물에 혼합하여 70 °C에서 유회기를 이용하여 5 min 동안 분산함으로써 만들었으며, 분산입자는 광학현미경으로 측정하였다. 수용액상에서의 스크레로글루칸(0.2 %)의 표면장력은 표면장력계를 이용하여(kruss tensionmeter K12,

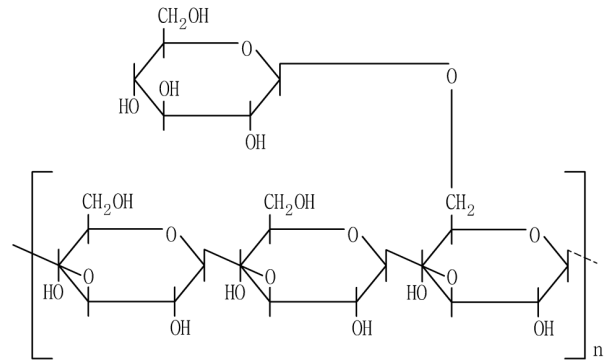


Figure 1. Molecular structure of scleroglucan.

Germany) 측정하였다. 스크레로글루칸과 로커스트빈검의 미세섬유 이미지는 TEM (transmission electron microscopy)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

스크레로글루칸은  $\beta$ -(1-3)-D-글루코오스 주사슬에  $\beta$ -(1-6)-D-글루코오스가 결사슬인 구조의 비이온 다당류로서 아주 낮은 농도에서도 3차원 네트워크 또는 겔을 형성한다(Figure 1). 스크레로글루칸은 농도가 증가할수록 점도가 증가하며, 특히 0.5 wt.%의 함량 이상일 때, 점도 상승폭이 커지는 것을 볼 수 있다(Figure 2). 일반적으로 수용액상에서의 고분자의 점도는 분자량, 사슬의 단단함과 정전기적 성질에 의해 결정이 된다. 스크레로글루칸은 화장품산업에서 가장 많이 사용하고 있는 잔탄검(xanthan gum)과 비교를 해도 매우 좋은 점증능력을 보여주며 같은 농도 대비 약 2 ~ 3배의 점증효과를 보여준다. 또한 합성 고분자인 카보폴(carbopol 981)과의 점증능력을 비교해보면 초기 1 % 이하의 농도에서는 카보폴의 점도와 비교해 많이 떨어지지만 1.2 % 이상의 농도에서는 카보폴보다 점증효과가 우수함을 나타낸다. 이것은 정전기적 반발에 의해 점증효과가 생기는 합성고분자(카보폴)는 농도함량에 비례하지만 천연고분자는 분자간 상호작용 현상에 의해 점증거동이 일어나기 때문에 일정농도 이상이 존재해야 하며, 저 농도에서는 점증효과가 잘 나타나지 않는 단점이 있다[6,7].

우수한 점증력을 가지는 스크레로글루칸은 비이온성의 다당체로 이루어진 구조 때문에 점증거동이 외부환경에 영향을 받지 않는다. 일반적으로 화장품에 사용되고 있는 고분자들은 음이온이나 양이온 기를 가지는 이온성 고분자이기 때문에 조성물 내에 염(salt)이나 다양한 pH

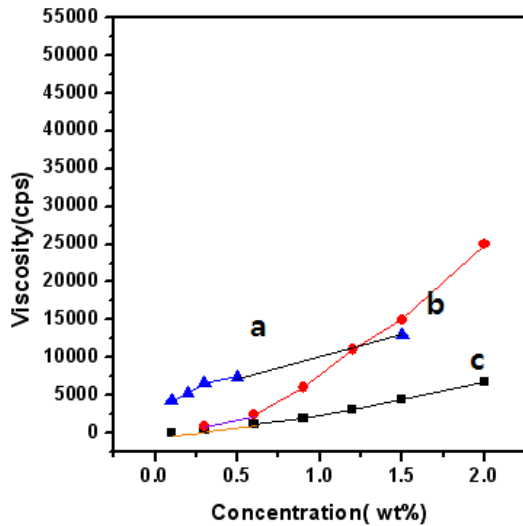


Figure 2. Viscosity of polymers as a function of concentration (a) carbopol 981, (b) scleroglucan, (c) xanthan gum.

조건에서 점증능력이 저하되는 고질적인 문제를 가지고 있다. 기능성 제품과 같은 활성성분이 많이 들어가는 화장품제형에서는 점증력을 발휘 못해 제품 개발의 어려움을 가지고 있으며, 점도를 올리기 위해 고분자 함량을 높이기도 한다. 하지만 고분자의 함량이 높아지면 사용감 등의 문제점이 생겨, 제형 개발의 제약이 많이 생긴다. 하지만 천연고분자인 스크레로글루칸은 합성고분자와 다른 점증기작을 가지므로 정전기적 힘에 의해서도 영향

을 받지 않으며, 다양한 pH와 염의 영향에도 점증력이 변하지 않는 것을 보여준다(Figure 3). pH 2 ~ 8 사이와 NaCl이 1 %까지 함유되었을 때도 점도의 변화가 10 % 이하임을 보여주며, 이 결과는 스크레로글루칸이 다양한 외부환경에도 효과적으로 제형을 안정화 시킬 수 있음을 보여준다.

고분자는 화장품제형에 도입되었을 때 다른 원료보다 사용감에 많은 영향을 주며 피부 도포 후 일정한 힘에 의해 물성의 변화가 일어났을 때, 차별화된 사용감을 소비자에게 줄 수 있다. 천연고분자의 레올로지 거동은 사용감 예측과 안정도 예측이 가능하며 분자 상호작용에 기반을 두어 해석이 가능하다. Figure 4A에서는 스크레로글루칸의 농도가 높아질수록 항복응력이 증가하는 것을 보여주며, 이것은 분산안정이 높아짐을 의미한다. 또한 농도가 0.5 %에서 1 %로 증가할 때의 항복응력의 증가율이 매우 높아짐을 알 수 있으며, 이것은 제형에 스크레로글루칸을 사용했을 때 최소 0.5 % 이상의 농도에서 안정제로써의 기능이 높아짐을 알 수 있다. 그리고 주파수가 증가할 때 저장탄성률 G'이 매우 빠르게 감소하는 현상을 보여주는데, 이것은 농도별로 관찰되며, 이런 전단 묽어짐(shear thinning)현상은 고분자 겔에 일정 이상의 에너지가 가해졌을 때 수용액의 고분자 구조가 힘에 의해 변하면서 점도가 떨어지는 현상이며, 스크레로글루칸의 고유한 특성이다. 이런 특이한 스크레로글루칸의 레올로지 특성은 화장품에 차별화된 사용감을 제공할 수

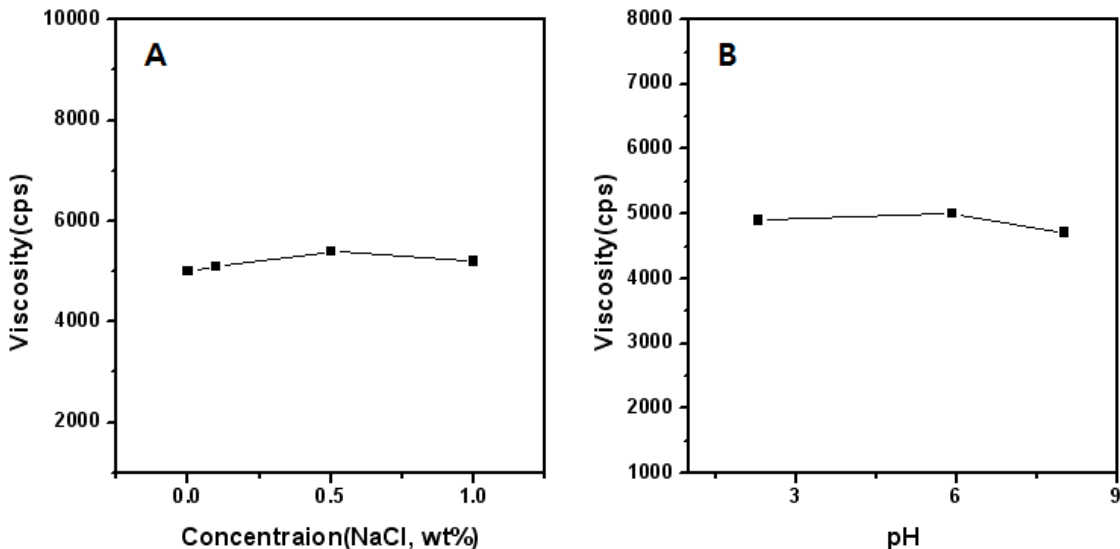
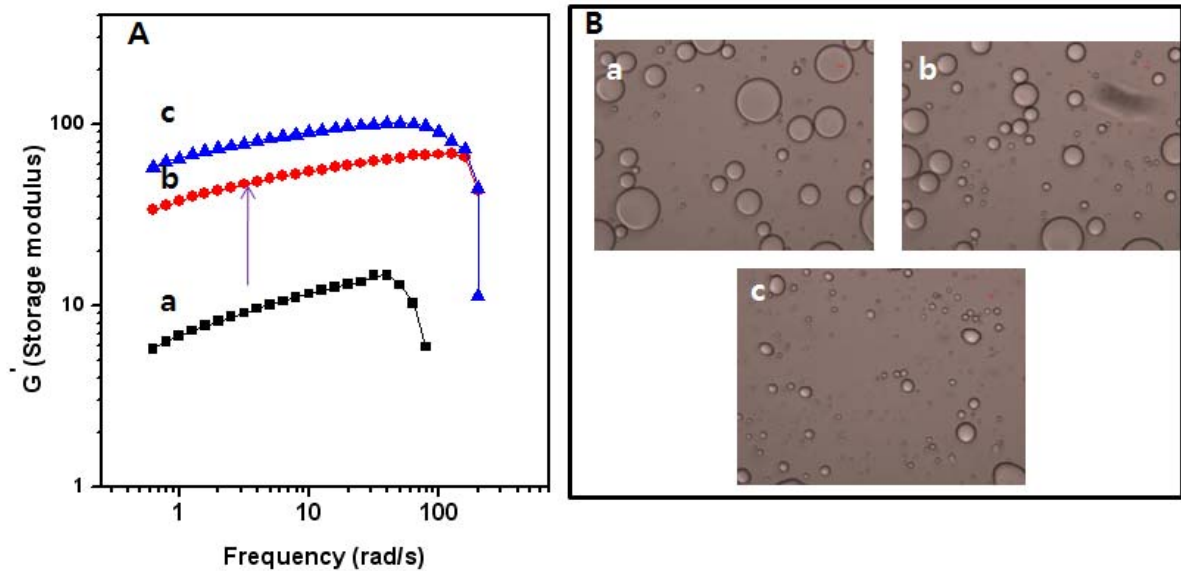


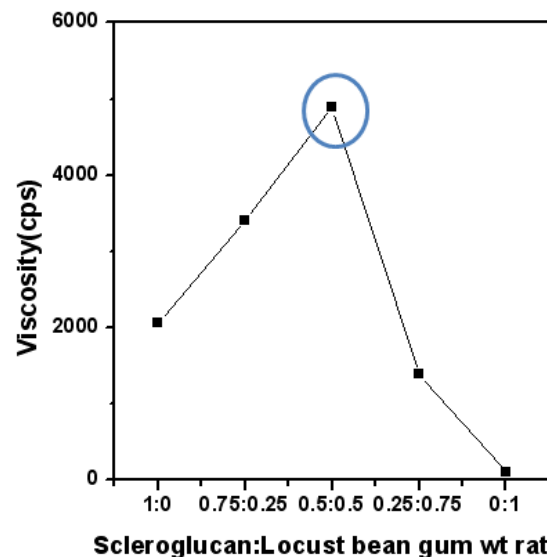
Figure 3. (A) Viscosity change of aqueous scleroglucan solutions (1 % w/v) with varying ionic strength, (B) Viscosity change of aqueous scleroglucan solutions (1 % w/v) with varying pH.



**Figure 4.** (A) Frequency sweep test for scleroglucan in water at different concentrations (% w/v) (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (B) Micrographs of oil dispersions stabilized by scleroglucan with 5 % phytosqualane oil (a) 0.5 % scleroglucan, (b) 1.0 % scleroglucan, (c) 1.5 % scleroglucan.

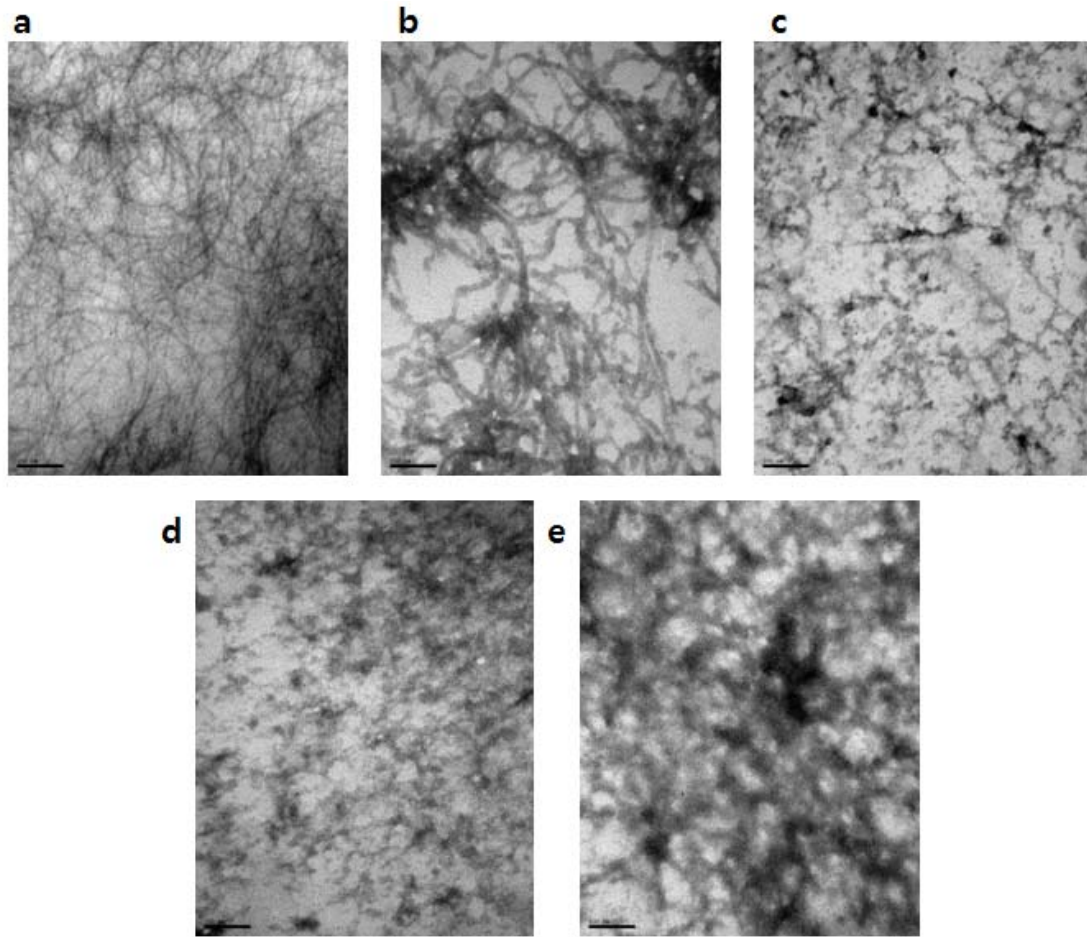
있을 것이다. 또한 Figure 4B(a-c)에서 보여주는 것과 같이 농도별 스크레로글루칸젤에 식물성스쿠알란을 5 % 분산했을 때 오일입자를 안정화 시키며, 분산입자는 스크레로글루칸의 농도가 0.5 %일 때 약  $70 \mu\text{m}$ 이며 스크레로글루칸의 농도가 1.5 %로 증량될 때  $10 \mu\text{m}$ 로 작아짐을 보여준다. 분산된 오일입자는 고온( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ )에서도 달걀 안정함을 관찰하였다. 0.2 %의 스크레로글루칸 수용액의 표면장력측정을 통해 측정값이  $60 \text{ mN/m}$ 로 계면에너지를 줄이는 효과가 있음을 확인하였으며, 이들 결과들은 스크레로글루칸이 분산안정화제로써 충분히 사용가능하다는 것을 보여준다.

스클레로글루칸은 많은 장점을 가지고 있지만 초기 점도가 낮기 때문에 합성고분자에 비해 많은 양을 써야하는 단점이 있다. 이를 극복하고자 로커스트빈검(locust bean gum)을 혼합하여 점증 시너지 효과를 관찰하였다. 오래전부터 천연고분자 혼합계에 대한 연구는 많이 진행되어왔으며, 시너지 효과를 통해 천연고분자의 물성을 개선하였다[8]. 이렇게 수용액상에서 특정 천연고분자 혼합물들은 수소결합과 정전기적 인력을 통해 매우 특이한 레올로지 거동을 가지게 된다[9]. 스크레로글루칸과 로커스트빈검은 저 농도에서(0.5 %)에서는 높은 점도를 보여주지 못하지만, 두 고분자를 혼합했을 때 매우 높은 점증력을 보여준다(Figure 5). 스크레로글루칸 0.5 %와 비교했을 경우, 스크레로글루칸의 50 %를 로커스트빈



**Figure 5.** Viscosity of scleroglucan/locust bean gum mixtures as a function of mixing ratio.

검으로 대체했을 때 같은 농도에서 2.5배 이상 점도를 발휘한다. 이것은 수용액상에서 스크레로글루칸과 로커스트빈검이 분자간 상호작용을 통해 점증거동이 달라짐을 보여준다. 수용액상에서 두 고분자들은 구조가 다르게 존재하며, 다른 점증거동을 보인다. 또한 혼합되었을 때 두 고분자간 상호작용으로 인해 고분자 구조가 변하게



**Figure 6.** Micrographs of scleroglucan/locust bean gum mixtures as a function of mixing ratio.

되며, 이것이 점증 시너지 효과의 이유가 된다. 이런 차이를 명백하게 하기 위해 전자현미경을 이용하여 혼합비율별 천연고분자의 미세섬유(microrfibrils) 이미지를 얻었으며, 이는 Figure 6에 보여준다. 스크레로글루칸 겔의 미세섬유는 약 1 nm 두께의 섬유질로 구성되어 있지만, 로커스트빈검은 수용액상에서 구조체를 형성하지 않는다. 이 차이가 점증거동의 차이로 나타나게 되는 것이다. 스크레로글루칸은 수용액상에서 분자간 상호작용을 통해 3개의 분자가 모여 나선형의 구조를 가지게 되며 미세 섬유구조형태로 점증력을 나타내게 된다. 하지만, 로커스트빈검의 경우 단독으로 존재할 경우 분자간 상호작용이 나타나지 않기 때문에 미세섬유와 같은 구조를 형성하지 않으며, 다른 고분자에 비해 높은 점도를 보이지 못한다. 하지만 로커스트빈검은 다른 천연고분자와 혼합되었을 때 수소 결합을 통한 상호작용으로 인해 점증 시너지 효과를 나타내는 특성을 보인다. 본 연구에서도 스

클레로글루칸에 로커스트빈검이 혼합되었을 때, 스크레로글루칸 겔 안의 미세섬유의 두께변화가 일어나며, 25%의 로커스트빈검이 혼합되었을 때 스크레로글루칸의 미세섬유 두께는 약 20 ~ 30 nm의 두께로 두꺼워진다. 이것은 스크레로글루칸겔의 미세섬유 두께의 20 ~ 30배 정도 두께이며, 스크레로글루칸구조체와 로커스트빈검이 수용액상에서 수소결합을 통해 나타나는 현상이다. 이들 이미지는 겔의 구조 변화로 인해 점증거동이 달라지는 현상을 보여주는 것이다. 로커스트빈검인 혼합되어 스크레로글루칸겔의 미세섬유 두께가 두꺼워질수록 점증력이 높아지는 결과를 보이며, 혼합비율이 무게비로 50 : 50일 때 점증시너지효과가 최대가 되는 것을 관찰하였다. 혼합된 두 고분자의 점증력은 저 농도에서 합성 고분자인 카보폴 수준으로 변하게 되며, 천연고분자의 단점이 저 농도에서의 저 점도 현상을 극복할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 천연고분자인 스크레로글루칸(scleroglucan)의 수용액상에서의 레올로지 특성을 관찰하였다. 스크레로글루칸은 비이온성의 폴리사카라이드류로써 잔탄검과 비교하여 매우 우수한 농도증가별 점증력을 보여주며, 또한 외부 환경(염, pH)의 변화에도 점증력이 변하지 않는 특성을 보인다. 이런 물성은 스크레로글루칸이 활성성분이 들어가는 화장품 제형에서 좀 더 자유롭게 제형을 개발할 수 있는 가능성을 줄 수 있을 것이다. 스크레로글루칸 젤은 일정 에너지를 가했을 때 전단묽어짐 현상의 고유 물성을 가지고 있으며, 에멀전 안정화제로로도 충분한 기능을 발휘한다. 또한 스크레로글루칸과 로커스트빈검의 혼합계의 점증시너지 관찰을 통해 5 : 5의 비율로 혼합 시 스크레로글루칸 단독으로 사용했을 때보다 약 2.5배 이상의 점도 상승효과를 가져오는 것을 확인하였다. 이것은 수용액상에서 두 고분자 간 상호작용으로 나타나는 현상으로 저 농도에서의 낮은 점증력을 가지는 스크레로글루칸의 단점을 개선할 수 있을 것이며, 이들 결과는 향후 스크레로글루칸을 이용한 다양한 형태의 화장품 제형을 개발하는 데 이용될 것이다.

## 참 고 문 헌

1. R. Lapasin and S. Prici, *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications*, Blackie Academic & Professional, Glasgow (1995).
2. E. R. Morris, M. G. E. Gothard, M. W. N. Hember, C. E. Manning, and G. Robinson, Conformational and rheological transitions of welan, rhamsan and acylated gella, *Carbohydr. Polym.*, **30**, 165 (1996).
3. R. L. Whister and J. N. BeMiller, *Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives*, third ed., Academic Press, San Diego, (1993).
4. S. Manca, R. Lapasin, P. Partal, and C. Gallegos, Influence of surfactant addition on the rheological properties of aqueous welan matrices, *Rheol. Acta*, **40**, 128 (2001).
5. W. G. Griffin, H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T Seaborg, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, **8**, Wiley, New York, (1979).
6. J. Higiro, T. J. Herald, and S. Alavi, Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution, *Food Res. Int.*, **39**, 165 (2006).
7. C. Schorsch, C. Garnier, and J. L. Dobliger, Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: Comparison of guar gum with locust bean gum, *Carbohydr. Polym.*, **34**, 165 (1997).
8. J. A. Casas and F. Garcia-Ochoa, Viscosity of solutions of xanthan/locust bean gum mixtures, *J Sci. Food. Agric*, **79**, 25 (1999).
9. M. Tako, Binding sites for mannose-specific interaction between xanthan and galactomannan, and glucomannan, *Colloid surf B: Biointerfaces*, **1**, 125 (1993).