

샴푸 코아세르베이트 정량 분석법

송상훈[†] · 박봉정 · 손성길 · 최수규

LG생활건강기술연구원

(2018년 6월 21일 접수, 2018년 8월 6일 수정, 2018년 9월 4일 채택)

Quantitative Analysis for the Amount of Coacervate in a Shampoo Formulation

Sang-Hun Song[†], Bongjeong Park, Seong Kil Son, and Soo Gyu Choi

E10 LG Science Park, LG Household & Health Care, 70 Magok Jungang 10ro, Seoul, 07911, Korea

(Received June 21, 2018; Revised August 16, 2018; Accepted September 28; 2018)

요약: 본 연구에서는 투과도 평가법, 유리관 정치법과 원심분리 평가법을 통해 샴푸의 코아세르베이트 생성량을 정량화하는 시도를 하였으며, 각 방법의 수행 조건을 달리하여 값의 정확성을 높이고 편차를 적게 하는 가장 최적의 조건을 구해서 평가법의 표준화를 확립하였다. 코아세르베이트가 많이 생성되는 샘플과 적게 생성되는 샘플을 선정하여 서로 비교하여 검증한 결과, 다양한 조건에서의 투과도 값 및 원심분리 값에 대한 재현성과 유의차를 확보하였다. 이를 바탕으로 원심분리법은 빠르고 적은 편차로 코아세르베이트 생성량을 평가할 수 있는 평가법임을 결론내릴 수 있었으며, 건조잔량분과 수분을 포함한 코아세르베이트의 폴리머간 생성 패턴 차이가 없음도 발견하여 액상 상태로 코아세르베이트 함량을 평가할 수 있는 편리한 평가법임을 발견하였다.

Abstract: This study attempts to quantify amount of coacervate generated in a formulation of shampoo with three methods using optical transmission, suspension in a glass tube, and centrifugation. For the correct data acquisition, each method has been optimized to estimate the amount of coacervate with minimum standard deviation. To simply and quantitatively estimate amount of coacervate, two formulations of shampoo were employed as a large or small amount of coacervate generated. Comparisons of the two formulations in repetitive measurement elucidated that the methods by the centrifugation efficiently can be utilized to estimate the accurate amount of coacervate. Additionally, the amount of coacervate by the centrifugation does not exhibit the difference of patterns before and after drying in a shampoo formulation with different conditioning polymers, and this suggests that the centrifugation is a superior method to compare amount of coacervate in liquid.

Keywords: coacervate, conditioning polymer, shampoo

1. 서 론

현대 사회의 샴푸의 일반적인 기능은 두피 및 모발의 오염을 제거하고, 두발을 청결하고 아름답게 유지하는 세발용 기능을 갖는다. 또한, 빗질의 용이성, 모발에 부드러움, 매끄러움 또는 윤기 부여, 모발 표면의

마찰 저하, 정전기 방지 또는 모발 보호 등의 컨디셔닝 기능으로도 사용된다. 이는 컨디셔닝 폴리머를 모발에 흡착시킴으로써 그 기능이 구현되게 되는데 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제를 결합하여 흡착력을 상승시킬 수 있다[1-3]. 음이온 및 양쪽성 계면활성제를 컨디셔닝 기능을 주는 양이온 폴리머 및 컨디셔닝 오일과 함께 샴푸에 첨가하면, 상의 층 분리 현상이 일어나게 되는데 이를 코아세르베이트라고 한다[4-9]. 코

[†] 주 저자 (e-mail: sanghunsong@lgcare.com)
call: 02)6980-1221

아세르베이트는 샴푸 과정에서 행굼에서 해당 컨디셔닝 성분의 수송력을 향상시켜 흡착력을 높인다[10-16]. 즉, 샴푸의 컨디셔닝 기능을 좌우하는 것은 코아세르베이트의 폴리머 및 오일의 전달력에 달려 있다고 할 수 있다[17,18].

코아세르베이트는 샴푸 컨디셔닝 성분이나 비듬방지제와 같은 유효성분의 모발 흡착량을 조절하는데 유용하므로 기능성 소재의 전달력을 향상시키기 위해서 폴리머의 전하량과 분자량, 계면활성제의 조합 등을 조절하여 코아세르베이트가 최대량 형성시키기 위한 연구를 하는 것은 매우 중요한 일이다. 코아세르베이트는 샴푸가 희석되면서 침전물들의 응집이 생성되어 위상 분리가 일어나는 현상이므로 이때 아래 생성된 침전물(pellet)의 높이를 평가함으로써 코아세르베이트 생성량을 평가하려는 연구들이 투과도 법으로 진행되어 왔다[19,20]. 하지만 아직까지 코아세르베이트를 평가하는데 있어서 최적의 조건을 찾아내어 합리적인 평가법을 발견하려는 노력에 비해 다양한 평가법을 도입하여 체계적으로 분석해서 정량 연구한 논문은 보기 힘들다. 본 연구에서는 3가지의 정량적인 코아세르베이트 생성량 평가법을 도입하여 코아세르베이트의 생성량이 많고 적은 처방으로 객관적인 비교를 통해서 가장 실용성 있는 평가법을 발견하고자 노력하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

양이온 컨디셔닝 폴리머인 폴리쿼터니움-67(폴리쿼터니움-67)은 Dow Chemical (USA) SoftCAT 제품으로 유창 FC (Korea)에서 입수하였다. 구아검 Jaguar LC(구아하이드록시프로필트라이모늄클로라이드), 폴리쿼터니움-52(폴리쿼터니움-52)와 폴리쿼터니움-10(폴리쿼터니움-10)은 KCI (Korea)에서 입수하였다. 소듐라우레스설페이트(Sodium laureth sulfate, SLES)는 LG생활건강(Korea)의 원료를 사용하였다. 코카미도프로필 베테인(코카미도프로필베테인)은 미원(Korea)에서 입수하였다. 샴푸 제조에 쓰이는 점증제 및 pH 조정제, NaCl, 구연산, EDTA-4Na 등은 Sigma(USA)에서 구입하였다. 오일은 야자오일(Cognis, Germany)을 사용하였다.

2.2. 샴푸 배합

본 연구그룹이 별도의 연구 끝에 코아세르베이트가 많이 생성되고 적게 생성되는 상반된 조건의 배합으로 컨디셔닝 기능성 샴푸 처방으로 샘플 1과 2를 선택하였다. 코아세르베이트가 많이 생성되는 처방으로 선택한 샘플 1은 폴리쿼터니움-67 0.7%, 코카미도프로필 베테인 9%, SLES 10%를 정제수로 배합하였다. 코아세르베이트가 적게 생성되는 처방으로 선택한 샘플 2의 경우 구아 하이드록시 프로필트라이모늄 클로라이드(구아하이드록시프로필트라이모늄클로라이드) 0.05%, 폴리쿼터니움-10 0.3%, 코카미도프로필 베테인 4.5%, SLES 8.1%를 균질하게 상온에서 배합하였다.

샘플 3부터 샘플 6은 탁도가 높은 상태(hazy)에서 코아세르베이트의 생성량을 평가하기 위해 제조하였다. 샘플 3은 폴리쿼터니움-52를 0.5% 배합하고, Mitaine-CA 4.5%, SLES 7.5%를 처방하였다. 샘플 4 내지 샘플 6은 샘플 1의 처방에 각각 호호바 오일 1%, 고중합 실리콘 겜 유화물(Dow Chemical) 1%, 에틸렌 글라이콜디스테아레이트(EGDS) 1.2%를 각각 첨가하였다.

2.3. 코아세르베이트 평가법

투과도 평가법은 샴푸액을 희석시킨 후 25 °C에서 30 s 동안 1 s에 2.5회전 속도로 저은 후 자석바(magnetic bar)를 넣어서 250 rpm (C-MAG HS, IKA, Germany)으로 교반한 후 4 mL를 큐벳(01937-00, KARTELL, Italy)에 옮기고 600 nm에서 투과도를 UV spectrometer (V-670, JASCO, USA)로 측정하였다. 교반 시간과 샴푸 용량과 샴푸 투입 후 경과 시간을 다양하게 해서 투과도를 n = 5로 평가하였다. 코아세르베이트의 입도 분석은 Mastersizer2000 (Malvern Panalytical, USA)을 사용하였다.

유리관 정치법은 높이 320 mm 내부 직경 22 mm 유리관 튜브(광진 이화학, Korea)에 샴푸 희석액을 총 100 g으로 정량하여 그 후 끝을 고무마개로 막은 후 아래 위로 몇 차례 부드럽게 섞고 3 days 동안 정치시켜 디지털 카메라를 전방 35 cm로 고정시키고 높이를 측정하였다.

원심 분리법은 샴푸 희석액을 1.5 min 동안 천천히 손으로 먼저 교반시킨 후, 15 mL 튜브(FALCON, Corning Inc., USA)에 14 mL 만큼 담은 후 5 min 동안 정치시킨 후 원심분리기(Allegra-6R, Beckman Coulter, USA)에 3000 rpm 으로 5 min 동안 돌린 후 유리관 정

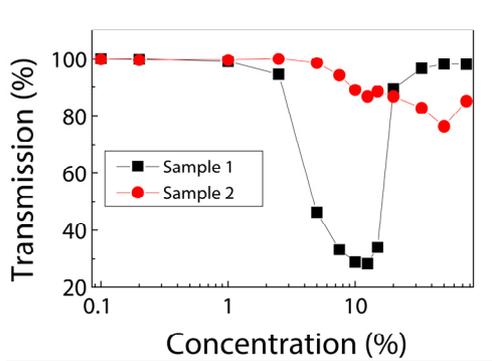


Figure 1. Transmission to reflect coacervate at various concentrations in shampoo solution.

치법과 같은 방법으로 높이를 측정하였다.

건조 잔량분의 코아세르베이트를 측정하기 위해서 수분을 제거하기 위해서 원심 분리법에서 제조한대로 샴푸 희석액을 제조한 뒤 15 mL 튜브의 뚜껑을 개방한 채 60 °C 오븐(JEIO TECH, Korea)에 넣어 수분을 완전 건조시키고 높이를 측정하였다(n = 4).

3. 결과 및 고찰

3.1. 코아세르베이트 정량 시험법

3.1.1. 투과도 평가법

샴푸를 두피 세정에 사용할 때 샴푸액은 물에 의해 희석이 되는데 일반적으로 기포 낼 때의 농도는 5% 내지 15%로 조사되고 있다. 특별히 행굼시에는 5% 이하의 농도로 희석되는 것으로 생각된다. 샴푸의 개인별 사용패턴과 사용단계에 따라 다른 이 희석 배수를 감안하고 코아세르베이트의 함량을 적용시키기 위해서 비커에 다양한 농도로 샴푸액을 희석시켰다. 코아세르베이트의 투과도는 온도에 영향을 받기 때문에 본 실험에서는 25 °C로 고정시켰다[20].

그 후 비커 모서리 및 바닥에 샘플이 뭉치지 않도록 30 s 동안 1 s에 2.5회전 속도로 저은 후, 그 후 자석바(magnetic bar)를 넣어서 250 rpm으로 1 min 동안 교반한 후, 4 mL를 큐벳에 옮기고 투과도를 600 nm에서 측정하였다. 파장 600 nm는 가시광선에서 적외선 쪽에 치우쳐 있지만 대개 박테리아 성장시에 사용하는 파장이며, 물리화학적인 틀에서도 사용되는 것이라 선택하였다[21].

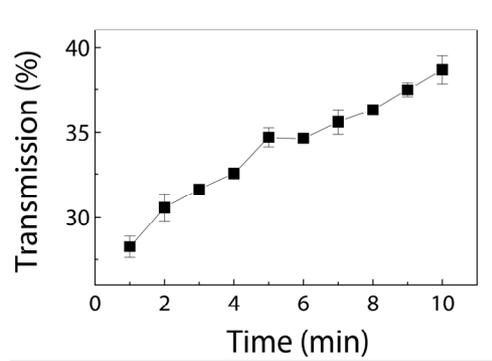


Figure 2. Transmission increased with time for circulation.

Figure 1에서 샴푸 희석액 농도 %에 따른 투과도를 표기하였다. 샘플 1은 33.3% 농도 이하와 1.0% 이상 농도에서 코아세르베이트가 관찰되었음에 반해, 샘플 2는 농도가 낮아지면, 특히 5% 이하의 농도에서 코아세르베이트가 관찰되지 않았다. 이는 알킬 셀룰로오스를 기반으로 하는 양이온 폴리쿼터니움-67을 함유한 샘플 1과 셀룰로오스 폴리쿼터니움-10과 구아검을 함유한 샘플 2의 코아세르베이트 생성의 구조적인 원리가 다를 것을 뜻한다.

자석바로 희석액을 교반시키면 코아세르베이트가 생성되기 시작하는데, 교반을 멈추면 응집(aggregation) 또는 위아래 층의 혼합(fluctuation) 현상이 일어나서 투과도에 변화가 일어난다. 서로 다른 샴푸액의 코아세르베이트 생성량을 상대비교 하고, 동일 샘플이라도 다른 날 측정할 때 최대한 비슷한 값을 얻기 위해서는 기준점을 잡을 필요가 있기 때문에, 정해진 교반 시간과 속도를 정해서 희석시키는 것이 필요하다. 이를 위해서 먼저 교반 시간에 따라 투과도가 어떻게 변화하는지 측정하였는데 Figure 2와 같이 시간에 따라 서서히 증가하는 것을 관찰하였다.

교반 시간에 따른 입자 크기를 입도분석기를 사용해서 확인한 결과 교반시간이 2 min과 15 min, 38 min으로 증가하면 각각 사이즈가 64 μm, 78 μm, 223 μm로 증가함을 관찰하였다. 이는 입자간 응집(aggregation)이 일어나서 코아세르베이트의 크기가 증가하기 때문에 투과도가 증가한 것으로 생각된다. 한편 제조 용량과 교반 속도를 달리하여 투과도를 측정해보았는데, 제조 용량과 교반 속도는 투과도에 영향을 주지 않았다(data not shown).

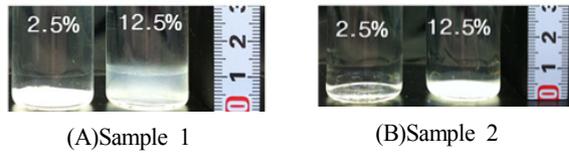


Figure 3. Amount of coacervate generated inside a glass tube.

3.1.2. 유리관 정치법

코아세르베이트가 일으키는 층분리 현상을 큰 부피에서 시각적으로 쉽게 관찰하여 코아세르베이트의 생성량을 보다 정확하게 평가하기 위해 긴 유리관에 샴푸 희석액을 정치시켰다. 긴 유리관에 정제수를 부은 후, 샴푸액을 넣어 총량을 100 g으로 만들며 특정 농도를 맞추었다. 그 후 끝을 고무마개로 막은 후 아래 위로 몇 차례 부드럽게 섞었다. 이 경우 희석시킨 직후부터 코아세르베이트가 생성되기 시작하지만, 정치된 시간에 따라 코아세르베이트가 침전되는 정도가 다르므로 완전히 바닥에 가라앉을 수 있게 충분히 정치해야 재현성 있고 일관된 결과가 얻어질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 3 days 동안 정치시켰다. 이렇게 충분히 침전되어 생성된 코아세르베이트의 높이를 Figure 3과 같이 측정했다.

유리관 정치법은 큰 부피와 층 분리가 안정적으로 진행된 상태에서 코아세르베이트 생성량을 관찰하기 때문에 측정값의 신뢰성을 확보할 수가 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 샘플 1과 2의 경우는 층 분리를 쉽게 관찰할 수 있었다. 한편, 샘플 1의 12.5%처럼 높이를 평가하기 힘들 수 있는 구간도 부피가 큰 유리관에서는 보다 쉽게 계면 경계점을 파악하여 측정할 수가 있었다. 이 경우에는 침전물이 완전히 고형으로 생성되지는 않고 수분을 많이 함유하고 있는데 경시 안정성을 본 결과 계속 같은 높이를 유지하기 때문에 이런 경우는 액상간의 경계부분까지를 높이로 측정하여 Figure 7에 나타내었다.

다만, 자연적인 침전을 시각으로 측정하다보니 샴푸 내용물이 오일, 실리콘, 펄 등 탁도를 높이는 물질을 함유할 경우 현탁도가 높아지고, 내용물이 유리벽에 달라 붙는 경우 형성량을 측정하기가 힘들어지는 한계가 있었다(Figure 6).

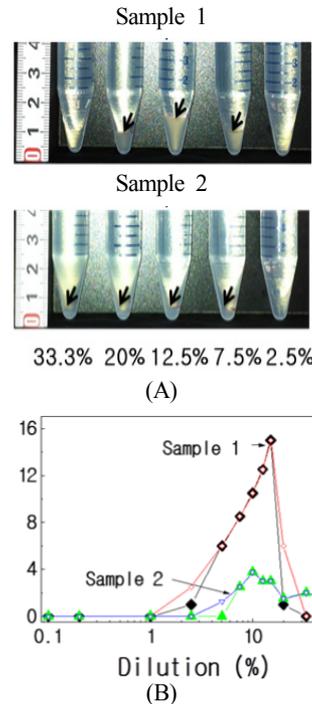


Figure 4. Amount of coacervate as a function of concentration of shampoo by dilution with water. Image (A) and height (B) of the pellet from coacervate after centrifuge. Filled mark: suspended for 5 min, Open mark: suspended for 1 day.

3.1.3. 원심 분리법

유리관 정치법은 3 days 시간이 소요되는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해서 천천히 층분리를 시키지 않고 원심분리를 통해서 강제로 빠르게 층 분리를 시키고 코아세르베이트 생성량을 침전물(pellet)을 통해 평가하기 위해 원심분리를 시행하였다. 샴푸 희석액을 제조하기 위해서 샴푸와 정제수를 일정비율로 섞고 1.5 min 동안 천천히 손으로 먼저 교반시킨 후, 15 mL 튜브에 14 mL 만큼 담은 후 5 min 동안 정치시킨 후 원심분리기에 3,000 rpm으로 5 min 동안 돌린 후 코아세르베이트를 분리시키고 생성된 침전물 높이를 측정하였다. 1.5 mL 튜브 같은 부피를 적게 해서 원심분리 하면 침전물 생성량이 작아서 높이를 측정하기 힘들었다. 원심분리 평가 결과는 3 days 간 정치시킨 유리관 정치법의 결과와 매우 비슷한 양상을 보였다. 즉, 짧은 시간에 코아세르베이트 생성량을 평가하는 원심분리법의 측정 정확도를 보증하고 있다. 뿐만 아니라 Figure 4 결과와 같이 원심 분리 후 5 min 동안 정치한 값과 1일간 정치한 값에 차이가 없음을, 원심분리법이

Table 1. Amount of Coacervate with Time for Suspension. Independent Amount of Coacervate upon Period of Suspension were Observed

| Time for Suspension | Height |
|---------------------|---------|
| 5 min | 13 mm |
| 1 h | 13 mm |
| 2 h | 12.5 mm |
| 4 h | 12.5 mm |
| 6 h | 12 mm |
| 1 day | 11 mm |
| 2 days | 11 mm |
| 3 days | 12 mm |

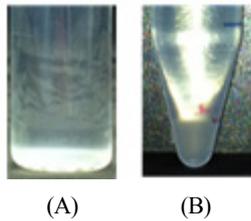


Figure 5. Hazy interface of the layers at the 20% concentration of the original sample 1. (A) Pellet indicating coacervate are shown in suspension for 3 days, but the border line at the interface between liquid and coacervate is unclear. (B) Coacervate was not generated even in centrifugation twice.

빠른 시간에 값을 평가할 수 있는 간이 평가법이 될 수 있음을 의미한다.

그러나 원심분리법의 경우 샴푸액의 농도 구간에서 코아세르베이트가 존재하는 구간과 존재하지 않는 경계 부분 농도점에서는 정량이 어려움을 관찰하였다. 샘플 1의 경우 2.5%와 20% 희석액과 샘플 2의 5% 희석액 경우는 5 min 정치 후 코아세르베이트의 층 분리 현상이 관찰되지 않았고, 하루를 더 정치해야 미량의 층 분리를 관찰할 수 있었다. Figure 5에 나타낸 바와 같이 층 분리가 확인되지 않으면서 원심분리를 하여도 값을 평가하기 어려운 상황이 관찰되었다. 즉, 같은 샘플이라도 농도에 따라서 모든 구간을 다 생성량을 판단할 수 없는 문제점을 발견하였다.

일반적으로, 침전물 높이가 높을수록 평가에 따른 편차를 줄일 수 있기 때문에 최대 수급조건을 찾기 위해서 노력하였다. 샴푸액을 희석한 후 정치하는 시간

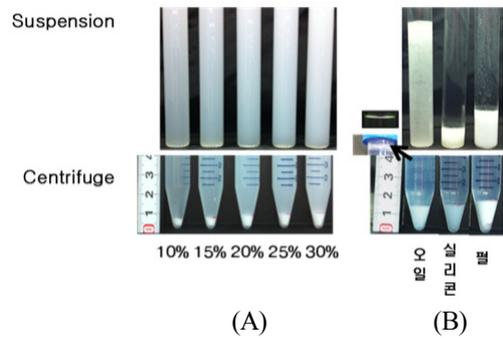


Figure 6. Phase separation was successively observed in the method by centrifuge. (A) Benefit in the analysis for the shampoo with PQ-52. (B) Layer separation at the formulation involving hazy ingredient. Arrow head indicates oil layer floated.

이 코아세르베이트 생성량에 영향을 미치는지 관찰하였다. Table 1에서와 같이 정치시간은 코아세르베이트의 양에 영향을 미치지 않았다. 5 min 이후에는 거의 유의차가 없는 것으로 평가되었고, 1 h 이후는 정치시간이 길어질수록 약간씩 높이가 줄어드는 경향을 보였는데, 시간이 지날수록 생성된 코아세르베이트의 분열이 일어남을 보았다. 즉, 오히려 짧은 정치시간이 더 정확한 생성량 측정값을 확보할 수 있음을 보았다.

원심분리 시간을 5 min에서 30 min으로 다양화해서 코아세르베이트의 생성량을 관찰하였는데 생성량에 변화가 없었다. 또한 교반 속도를 다르게 하여도 생성량에는 변화가 없었다(data not shown). 투과도법에서 입자간 응집을 일으키는 교반시간이 측정값에 영향을 주었음에도 원심분리법에서는 코아세르베이트의 생성량은 교반시간 및 교반속도에 크게 영향을 받지 않고 일관된 결과를 얻을 수 있었음은, 원심분리법이 짧은 시간 안에 충분히 코아세르베이트를 생성시켰음을 의미한다. 즉 원심분리법이 코아세르베이트를 보다 더 간편하게 코아세르베이트 생성량을 평가할 수 있음을 반영한다.

앞서 지적하였듯이 샴푸 조성을 이루는 각 양이온 폴리머의 특성이 샴푸의 코아세르베이트 생성에 큰 영향을 미치고 있음을 확인하였기 때문에, 층 분리가 관찰되지 않는 폴리머 샴푸 처방을 선정하여 원심분리법에서 가능한지 Figure 6A와 같이 평가해보았다. 폴리쿼터니움-52의 경우 유리관 정치법으로는 3 days 정치 후에도 탁도가 있던(hazy) 상태가 원심분리법으로는 명확하게 층 분리가 되어서 코아세르베이트 생성량을 상

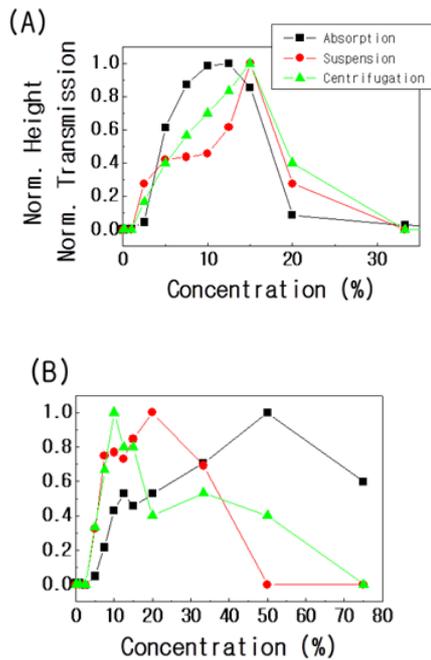


Figure 7. Comparison of methods by transmission, suspension, and centrifugation. Sample 1 (A), and Sample 2 (B).

대적으로 정량할 수 있었다.

샘플이 오일, 실리콘, 펄 등을 함유할 경우 유리관 내의 탁도가 증가되어 코아세르베이트의 생성량을 시각적으로 정량하기 힘든 경우를 구현하기 위해서 샘플 1에 오일, 실리콘, 펄을 각각 첨가하여 유리관정지와 원심분리법으로 코아세르베이트를 바닥에 생성시켰다. Figure 6B와 같이 유리관 정지에서는 탁도로 층 분리가 되지 않았던데 비해서 원심분리법에서는 코아세르베이트를 구분할 수가 있었다.

다만, 오일의 경우에는 유리관 정지법에서는 상층에 오일이 뜨지 않았으나 원심분리 결과 상층부에 오일 층이 생김을 Figure 6B와 같이 관찰하였다. 이는 코아세르베이트 사이에 들어가 있던 오일이 비가역적으로 원심분리에 의해 분리된 것으로 보인다. 따라서 오일이 많이 함유된 처방으로 코아세르베이트 생성물을 관찰할 경우에는 원심분리법이 적합하지 않을 수 있음을 보이고 있다.

3.2. 코아세르베이트 최적 평가법

상기 3.1. 단락에서 코아세르베이트를 평가하기 위해서 투과도법, 유리관 정지법, 원심분리 평가법을 시

험하였으며 편차가 적은 결과값을 얻을 수 있는 시험의 조건을 찾은 후, 코아세르베이트 생성량을 평가하였다. 이 결과값들을 바탕으로 삼푸액에서 생성된 코아세르베이트 양을 정량적으로 평가할 수 있는 가장 최적의 평가법을 찾기 위해 Figure 7에서 이 결과들을 종합하여 비교해보았다. 모든 데이터들 간 비교를 쉽게 하기 위해서 투과도 결과값을 비어-람버트 법칙으로 흡수스펙트럼으로 변환한 뒤, 최대값을 1로 모두 표준화(normalization)하였다.

세 가지 평가법은 각 실험에서 생성된 코아세르베이트의 형성 유무 및 농도에 따른 코아세르베이트의 생성 경향을 파악할 수 있었음에도 불구하고 동시 비교에서는 조금씩의 차이를 보였다. Figure 7과 같이 샘플 1의 경우 5%에서 15% 희석 구간에서 코아세르베이트 양의 희석 농도별 패턴이 약간 다를 수 있다. 유리관 정지법 또는 원심분리법은 삼푸액 희석 시 형성된 코아세르베이트가 가라앉은 침전물을 평가하는 것으로 평가의 기본 원리가 같은 것이라서 둘 중 하나와 투과도법을 병행하면, 실제 형성량을 근접해서 판별할 수 있을 것이라 생각된다. 실제 표준화(normalization)를 하지 않은 값은 유리관 정지법과 원심분리법 간의 패턴이 거의 유사한 결과를 보였다.

원심분리법은 탁도가 심한 용액의 코아세르베이트 양도 측정할 수 있으며, 빠른 시간에 코아세르베이트 생성량을 평가할 수 있었으므로 원심분리법은 실험에 걸리는 시간을 단축시키면서도 결과의 상대적 정량화가 가능한 효율적인 평가법이라는 점에 의의가 있다. 뿐만 아니라 부피를 계산한다면 절대적인 정량값도 계산할 수 있다. 따라서 유리관 정지법 보다는 원심분리법으로 평가하는 것이 더 좋다. 다만, 위에 언급한대로 최적의 시험 조건을 찾아 수행하였음에도 예외적으로 한 번의 원심분리를 통해 모든 코아세르베이트가 다 분리되지 않을 수 있고, 원심분리 후 오일이 분리되는 현상이 발생하는 문제점도 있었다. 따라서 원심분리법은 여러 가지 면에서 우수한 평가임에도 불구하고 편차를 발생할 수 있으므로, 원심분리법을 우선적으로 수행하되 Figure 7A에서의 5% 내지 15% 구간과 같이 투과도법과 병행하여 평가할 때 서로 값이 다른 코아세르베이트의 생성량을 고려하면 실험상 오류에 따른 잘못된 판단을 막을 수 있다.

한편, Figure 7B에서 나타난 샘플 2의 경우에는 3

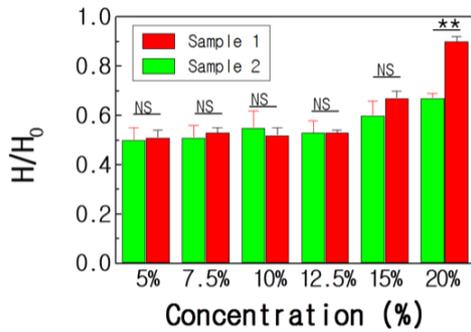


Figure 8. Normalized height of pellet indicating coacervate after evaporation. The height was divided by the height before evaporation. The lines above the bar graph denote the statistical difference ($n = 4$) calculated using a Student's *t*-test. NS- not significant, ** $p < 0.01$.

가지 평가법이 모두 다른 경향을 나타내었는데, 생성된 코아세르베이트의 양이 극단적으로 낮은 경우에서 편차가 많이 발생한 것으로 보인다. 따라서 본 평가법들은 코아세르베이트가 적게 생성되지 않는 일반적인 샴푸 조건에서 유의차 있게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

마지막으로 폴리머별로 화학적인 구조가 다르며, 게다가 친수, 소수기 함량이 다름에 따라 수분과의 결합 양도 다르기 때문에 샘플 내부의 양이온 폴리머마다 함유하는 수분함량 차이가 발생할 수가 있다. 즉, 원심분리법에서 침전시킨 코아세르베이트에서도 폴리머 농도 및 종류가 다른 샘플별로 수분함량이 다를 수 있다. 즉, 정확한 상대비교를 위해서는 수분을 코아세르베이트에서 제거해서 비교할 필요가 있다.

폴리머가 함유하는 서로 다른 수분양을 고려하여 침전물의 상등액(supernatant)을 피펫으로 제거하고 60 °C 오븐(JEIO TECH, Korea)에서 가열하여 수분을 모두 증발시키고 침전물 높이를 측정해보았다. 실험의 특성상 침전물이 불안정한 고형 상태인 다른 유리관 정치법에는 적용하지 못하고 원심분리법에서만 시험해 보았다. 하지만 두 평가 방법은 침전물을 보는 공통점이 있으므로 결론을 일반화할 수 있다는 가정하에 실험을 진행하였다.

Figure 8에서 원심분리 후 수분양을 완전히 건조하기 전의 높이 H_0 를 건조 후 높이 H 로 나눈 뒤에 나타내었다. 코아세르베이트가 생성되는 공통적인 희석액 구간인 20% 이하부터 실험하였는데, 20%를 제외한 모

든 구간의 높이는 샘플 1과 2 사이에 유의차가 없는 상태로 평가되었다. 따라서, 수분이 있는 상태에서도 셀룰로오스 폴리머를 중심으로 처방한 샴푸의 코아세르베이트 생성량의 상대 비교는 합당하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 원심분리법을 사용하면 간편하게 코아세르베이트 생성량을 평가할 수 있음을 보였다. 향후, 수분함량에 관해서 셀룰로오스 폴리머 외 구아검 같은 다른 종류 폴리머로도 평가하여서 샴푸 배합 전체에 적용시킬 수 있는 평가법의 확립이 필요하다. 다양한 평가법 간에 생성량의 편차가 발생해서 실제 코아세르베이트 양과 어느 결과값이 근접한지는 알 수 없지만, 적어도 원심분리법은 수분 제거를 통한 구성 성분 조건이 변한 후에도 일정한 패턴을 보이고 있기 때문에 원심분리법을 활용할 경우 상대 정량 비교가 가능함을 알 수가 있다.

4. 결 론

코아세르베이트의 형성량을 빠르고 정량적으로 검증하기 위해 코아세르베이트가 많이 생성되는 샘플과 적게 생성되는 샘플을 선정하여 서로 비교하여 검증한 결과, 다양한 조건에서의 코아세르베이트 생성에 대한 재현성과 유의차를 확보하였다. 이와 같은 평가법을 이용하면 처방 구성의 변화에 따른 코아세르베이트 함량 변화를 간편하고 정확하게 평가할 수 있을 것으로 본다.

투과도가 낮아질수록 코아세르베이트 생성량이 증가하는 것을 이용한 투과도 평가법은 샘플을 특정 비율로 희석시켜 순간적으로 코아세르베이트 입자들이 생겨나면서 투과도가 떨어지는 것을 600 nm에서 측정하는 것인데 이를 이용한 방법은 신속하고 간편했지만 처리 시간에 따른 영향을 많이 받았다. 유리관 평가법은 100 g의 샘플을 긴 유리관에 정치시켜 3일 후 생성된 코아세르베이트의 형성량을 비교하는 것인데 생성량 평가가 일관되어 신뢰성이 높지만, 시간이 장시간 소요되고, 경시 시간에 따른 형성량 차이가 있었으며, 첨가물에 따라 평가가 어려운 샘플이 존재했다. 원심분리 평가법은 샘플을 희석시켜 코아세르베이트를 생성시킨 뒤 15 mL 튜브에 담아 3,000 rpm으로 5 min 동안 원심분리하여 코아세르베이트의 침전 높이를 측정하여 그 생성 부피를 정량하는 것인데, 생성 비교량의

차이가 크지 않고 투명 제품이 아닌 조성물을 대상으로 측정이 가능하다는 장점이 있었으며 무엇보다도 수분함량에서도 폴리머간 코아세르베이트 생성량 차이를 비교할 수 있는 장점이 있었다. 따라서, 원심분리법을 사용하면 10 min 정도를 소요하고 샴푸의 코아세르베이트를 정량할 수 있음을 확인하였다.

Reference

1. E. Desmond Goddard, T. S. Phillips, and R. B. Hannan, Water soluble polymer-surfactant interaction part I, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **26**(9), 461 (1975).
2. J. A. Faucher, E. D. Goddard, and R. B. Hannan, Sorption and desorption of a cationic polymer by human hair : effect of salt solutions, *Textile Res. J.*, **47**(9), 616 (1977).
3. Y. K. Kamath, C. J. Dansizer, and H. D. Weigmann, Surface wettability of human hair. III. Role of surfactants in the surface deposition of cationic polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**(3), 1 (1985).
4. H. G. Bungenberg de Jong, Colloid Science, ed. H. R. Kruyt, Elsevier publishing co. Inc, Amsterdam, 335 (1949).
5. J. Caelles, F. Comelles, J. S. Leal, J. L. Parra, and S. Anguera, Anionic and cationic compounds in mixed systems, *Cosmet. & Toil.*, **106**, April (1991).
6. E. D. Goddard, P. S. Leung, and K. P. A. Padmanabhan, Novel gelling structures based on polymer/surfactant systems, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**(1), 19 (1991).
7. R. L. Schmitt, B. Brook, E. D. Goddard, and A. Edison, Investigation into the adsorption of cationic polymers, *Cosmet. Toil.*, **109**, 1 (1994).
8. P. Hoessel, R. Dieing, R. Noernberg, A. Pfau, and R. Sander, Conditioning polymers in today's shampoo formulations - efficacy, mechanism and test method, *International J. Cosmet. Sci.*, **22**, 1 (2000).
9. M. Gamez-Garcia, Controlling the deposition of insoluble actives to hair from shampoo systems, *Personal Care*, May (2002).
10. S. Chiron, Performance and sensorial benefits of cationic guar in hair care applications, *Cosmet. Toil.*, **119**, February (2004).
11. Y. Hiwatari, K. Yoshida, T. Akutsu, M. Yabu, and S. I. Polyelectrolyte, Micelle coacervation - effect of coacervate on the properties of shampoo, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, **26**(6), 316 (2004).
12. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. I. Silica surfaces, *Langmuir*, **20**(5), 1753 (2004).
13. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. II. Hydrophobized silica surfaces, *Langmuir*, **20**(16), 6692 (2004).
14. F. E. Antunes, E. F. Marques, R. Gomes, K. Thuresson, B. Lindman, and M. G. Miguel, Network formation of cationic vesicles and oppositely charged polyelectrolytes. Effect of polymer charge density and hydrophobic modification, *Langmuir*, **20**(11), 4647 (2004).
15. S. Zhou, C. Xu, J. Wang, P. Golas, and J. Batteas, Phase behavior of cationic hydroxyethyl cellulose-sodium dodecyl sulfate mixtures: effect of molecular weight and ethylene oxide side chain length of polymers, *Langmuir*, **20**(20), 8482 (2004).
16. C. Goh, New cationic conditioning polymers for hair care, *Asia Pac. Personal Care*, September (2005).
17. R. Y. Lochhead and L. R. Huisinga, A brief review of polymer/surfactant interaction, *Cosmet. Toiletries*, **119**(2), February (2005).
18. R. Y. Lochhead and L. R. Huisinga, Advances in polymers for hair conditioning shampoos, *Cosmet. Toil.*, **120**(5), May (2005).
19. C. Lepilleur, J. Mullay, C. Kyer, P. McCalister, and T. Clifford, Use of statistical modeling to predict the effect of formulation composition on coacervation, silicone deposition, and conditioning sensory performance of cationic cassia polymers, *J. Cosmet. Sci.*, **62**, 161 (2011).

20. M. W. Liberatore, N. B. Wyatt, and M. Henry, Shear-induced phase separation in polyelectrolyte/mixed micelle coacervates, *Langmuir*, **25**(23), 13376 (2009).
21. L. A. Wilgus, K. Davis, L. Labeaud, L. Gandolfi, and R. Y. Lochhead, A study of the distribution of polymer/surfactant coacervate between solution and foam in archetypal shampoo systems, *J. Cosmet. Sci.*, **62**, 179 (2011).