

비이온 계면활성제, 유화안정제 종류에 따른 O/W 유화 제형의 유변학적 특성 변화

최중석 · 진병석^{*,†}

동덕여자대학교 보건향장학과, *동덕여자대학교 화학·화장품학부
(2019년 2월 22일 접수, 2019년 4월 2일 심사, 2019년 5월 31일 채택)

Changes in Rheological Properties of O/W Emulsions according to the Type of Nonionic Surfactant and Emulsion Stabilizer

Joong Seok Choi and Byung Suk Jin^{*,†}

Department of Health and Cosmetics, Dongduk Women's University, Seoul 02784, Korea
*Division of Chemistry and Cosmetics, Dongduk Women's University, Seoul 02784, Korea
(Received February 22, 2019; Revised April 2, 2019; Accepted May 31, 2019)

초 록

비이온 계면활성제와 유화안정제가 O/W 유화 제형에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 비이온 계면활성제와 유화안정제 종류를 달리한 여러 제형을 만들어 이들의 유변학적 특성을 비교하였다. 친수성 비이온 계면활성제는 polysorbate 60 (Tween 60), PEG-60 hydrogenated castor oil (HCO 60), octyldodeceth-16 (OD 16), cetareth-6 olivate (Olivem 800) 등을 사용하였고, 유화안정제로는 cetyl alcohol, glyceryl monostearate, stearic acid 등을 각각 사용하였다. Octyldodeceth-16을 사용한 유화 제형에서만 상분리가 일어나고 나머지 제형은 모두 안정한 상을 유지하였다. 계면활성제 cetareth-6 olivate와 유화안정제 cetyl alcohol을 혼합 사용한 제형의 점도, 경도, 크립성 등이 가장 높게 나타나고 유화된 입자 사이즈도 가장 큰 값으로 측정되었다. 이와 같은 결과는 유화 제형에 액정이 많이 생성되면서 네트워크 구조의 텍스처가 형성되었기 때문이다. 이 제형에서는 탄성적 특성이 크게 나타나고 힘이 가해지는 이력에 따라 점도 값이 달라지는 썩스트로픽 현상이 나타났다.

Abstract

To investigate the effect of nonionic surfactant and emulsion stabilizer on O/W emulsions, various emulsion formulations with different types of nonionic surfactants and emulsion stabilizers were prepared and their rheological properties were compared. In this study, polysorbate 60 (Tween 60), PEG-60 hydrogenated castor oil (HCO 60), octyldodeceth-16 (OD 16), and cetareth-6 olivate (Olivem 800) were used as hydrophilic nonionic surfactants, whereas cetyl alcohol, glyceryl monostearate, and stearic acid as emulsion stabilizers. Phase separation occurred only in the emulsion formulation with octyldodeceth-16 and all other emulsion formulations maintained a stable phase. The viscosity, hardness, and creaminess of emulsion formulation using a mixture of cetareth-6 olivate and cetyl alcohol were the highest, and the emulsified droplet size was also the largest. These results are due to the formation of a network structure texture with the development of a large amount of liquid crystal in the O/W emulsion. In this formulation, the value of elastic modulus was large and the thixotropic behavior, in which the viscosity varies with the history of external force, was observed.

Keywords: Nonionic surfactant, Emulsion stabilizer, O/W emulsion, Rheological property, Liquid crystal

1. 서 론

유화(emulsion)란 물과 오일처럼 서로 섞이지 않는 액체 중 하나를 다른 쪽 액체 중에 분산시킨 상태를 의미하며, 이러한 유화는 산업적으로 화장품, 의약품, 식품, 페인트 도료, 접착제, 농약 등 다양한 분야

에서 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 유화 시스템을 만들기 위해서는 계면활성제 사용이 필수적인데, 계면활성제는 물과 오일의 계면에 위치하여 물과 오일 사이의 계면장력을 저하시키거나 또는 전기 이중층을 형성하여 유화를 안정화 시키는 역할을 하게 된다[1]. 계면활성제의 역할에도 불구하고 유화는 평형상태로 존재하는 것이 아니라 열역학적으로 불안정한 시스템이기 때문에 언젠가는 파괴되어 두 액체 간 상분리(phase separation)가 일어나게 된다[2]. 유화를 안정하게 한다는 것은 달리 표현하면 유화가 파괴되어 상분리되는 속도를 늦추는 것을 의미한다. 따라서 유화로 만들어진 제품이 가능한 오랜 기간 유화된 상태를 그대로 유지할 수 있도록 안정성을 확보하기 위

† Corresponding Author: Dongduk Women's University,
Division of Chemistry and Cosmetics, Seoul 02784, Korea
Tel: +82-2-940-4513 e-mail: bsjin@dongduk.ac.kr

해 여러 다양한 방안이 강구되고 있다.

안정한 유화를 얻기 위해서는 우선 계면활성제의 적절한 선택이 매우 중요하다. 계면활성제도 하나 단독으로 사용하는 것보다 서로 다른 두 종류 이상의 계면활성제를 혼합하여 사용할 때 유화의 안정성이 더 높아진다[3,4]. 비이온 계면활성제를 사용할 경우, 친유성과 친수성 계면활성제를 같이 혼합하여 사용하면 유화가 보다 안정하게 형성되는 것으로 알려지고 있다[5-7]. 계면활성제 외에 유화안정제도 수상과 유상 간 계면 주변에 액정을 형성시켜 유화 시스템의 안정성을 강화시키는 역할을 한다[8-10]. 액정은 액체상에 비해 분자가 규칙적으로 배향된 상태로 상대적으로 분자의 운동성이 떨어지기 때문에 불안정한 유화상태를 안정화시킬 수 있다. 또한 유화된 입자사이에 액정의 존재는 유화 입자 간 반데르발스(van der Waals) 인력을 감소시켜 합일(coalescence)과 같이 유화를 파괴하는 과정의 발생 가능성을 줄이기 때문에 유화 안정성이 높아지게 된다[11].

이와 같이 계면활성제 및 유화안정제는 유화의 안정성에 아주 중요한 역할을 하지만, 동시에 이들은 유화된 제형의 유변학적 거동(rheological behavior)을 결정하는 중요한 인자들이기 때문에 제형의 최종 사용감에 미치는 영향이 매우 크다[12-15]. 따라서 유화 제형의 안정성뿐만 아니라 유변학적 특성까지도 고려한 계면활성제와 유화안정제의 적절한 선택이 필요하게 된다. 제형의 최종 특성에 계면활성제 및 유화안정제가 큰 영향력을 미치는데도 불구하고, 기존 연구에서는 계면활성제, 유화안정제 각각의 화학구조와 제형 특성 간 관계에 대한 설명이 많이 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 구조 형태와 관능기가 각각 다른 비이온 계면활성제와 유화안정제를 선택하여 여러 O/W 유화 제형을 만들었을 때, 제형의 안정성, 유변학적 거동, 텍스처 변화 등을 살펴보았다. 그리고 비이온 계면활성제 및 유화안정제의 구조형태, 관능기 및 액정 생성여부 등이 제형의 특성에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

2. 실험

2.1. 사용 원료

본 연구에서 O/W 유화 제형을 만들기 위해 친유성 계면활성제는 sorbitan sesquieolate (상품명 Arlacel 83, KAO사 제품) 하나만을 공통적으로 사용하고, 친수성 계면활성제는 polysorbate 60 (상품명 Tween 60, Tokyo Chemical사), PEG-60 hydrogenated castor oil (상품명 HCO 60, Nikkol사), octyldodeceth-16 (상품명 OD 16, Nihon Emulsion사), cetareth-6 olivate (상품명 Olivem 800, B&T사) 등 4종류를 사용하였다. 친수성 계면활성제의 화학구조를 Figure 1에 나타내었고, 이후 본문 내용에 계면활성제의 명칭은 편의상 상품명으로 표기하였다. 유화안정제는 cetyl alcohol (KAO사), glyceryl monostearate (광일사), stearic acid (Nippon Oil & Fat사)의 제품을 각각 사용하였다. 제형에 실키(silky)한 감촉을 부여하는 실리콘 오일로 cyclopentasiloxane (상품명 DC 1501, Dow Corning사)을 사용하였고, 가벼운 느낌의 유성 원료로 탄화수소인 isododecane (Lanxess Distribution GmbH사)을 사용하였다. 방부제로 사용되는 Microsafe HBO는 초이스 엔텍사 제품이고, 이외에도 보습제인 글리세린(glycerine), 고분자 점증제인 카보머(carbopol 940), 중화제인 수산화칼륨(KOH), 킬레이트제인 EDTA-2Na, 청량감 부여를 목적으로 첨가되는 멘톨(L-mentol) 등은 모두 화장품용으로 허가된 원료들을 사용하였다.

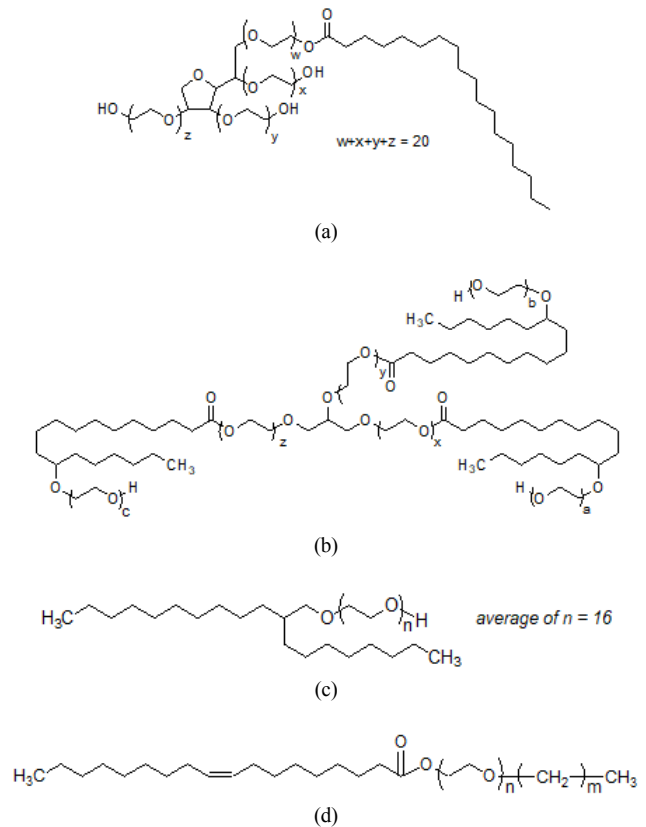


Figure 1. Chemical structure of hydrophilic surfactants used in this study ((a) Tween 60, (b) HCO 60, (c) OD 16, (d) Olivem 800).

2.2. O/W 유화 제형 제조

O/W 유화 제형을 다음과 같이 제조하였다. 비커에 증류수와 수상 원료인 글리세린, 수산화칼륨, EDTA-2Na 등을 넣는다. 다른 비커에는 친유성 계면활성제와 함께 친수성 계면활성제, 유화안정제를 선택하여 넣고 두 비커를 70 °C 항온조에서 30 min 동안 녹인다. 두 상이 투명할 때까지 녹으면 먼저 수상 원료에 계면활성제 및 유화안정제를 첨가하여 3 min 간 호모믹서(Primix사의 Mark II Model 2.5 모델)로 교반을 한다. 다음에 점증제인 카보머 1% 수용액을 넣고 교반을 하다가, 유화물의 온도가 45 °C일 때 유상원료인 isododecane과 cyclopentasiloxane을 넣고 마지막으로 에탄올에 멘톨 및 microsafe HBO 녹인 알코올 상을 첨가 후 교반을 진행하여 유화를 완성한다. 제조된 유화 제형은 탈포 후, 상온에서 냉각시킨다. 친수성 계면활성제와 유화안정제의 종류를 달리하여 만든 제형들의 성분 조성은 Table 1에 나타내었다. 모든 제형에서 계면활성제는 친수성 계면활성제와 친유성 계면활성제를 2 : 1의 중량 비율로 혼합하여 전체 함량 대비 3 wt% 비율로 사용하였고, 유화안정제는 2 wt% 비율로 첨가하였다.

2.3. 특성 분석

제조된 유화 제형의 pH, 입자크기, 점도(viscosity), 경도(hardness), 크림성(creaminess), 점탄성(viscoelasticity) 등을 측정하였다. 점성이 높은 유화 제형의 pH 측정을 위해 Mettler Toledo사의 seven compact S220 모델과 Viscous Pro-ISM 프로브(probe) 전극을 사용하였다. 레이저 광산란 측정기(Brookhaven사의 Zeta Plus 모델)를 사용하여 제형의 유화입자 크기를 측정하였다. 점도 측정은 Brookfield사의 DV2T 모델

Table 1. Compositions of O/W Emulsions with Different Lydrophilic Surfactants and Emulsion Stabilizers (Weight Ratio)

Ingredient / Sample		HE1	HE2	HE3	HE4	HE5	HE6
Water phase	Glycerin			37			
	EDTA-2Na			0.02			
	KOH			0.025			
	DW			up to 100			
Surfactant & emulsion stabilizer	Tween 60	2	-	-	-	-	-
	HCO 60	-	2	-	-	-	-
	OD 16	-	-	2	-	-	-
	Olivem 800	-	-	-	2	2	2
	Arlacel 83			1			
	Cetyl alcohol		2			-	
	Glyceryl monostearate	-	-	-	-	2	-
Stearic acid	-	-	-	-	-	2	
Thickener	Carbopol 940 (1 wt%)			10			
Oil phase	Cyclopentasiloxane			2.5			
	Isododecane			2			
Alcohol phase	Ethanol			7			
	Microsafe HBO			1			
	L-menthol			0.03			

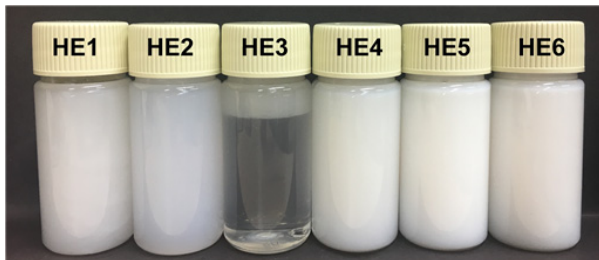


Figure 2. Appearance of O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers.

을 사용하였으며, 스펀들(spindle)은 RV-06을 사용하였다. 유화 제형을 비이커에 담고 rotor speed를 2~100 rpm까지 증가시키며 점도 값을 측정하는데, 12 rpm에서는 120 s 동안, 나머지 속도에서는 각 30 s 동안 회전한 후에 점도 값을 읽었다. 경도 및 크립성은 Brookfield사의 CT3 texture analyzer를 이용하여 측정하였다. 비커에 시료를 담고 구형(sphere)의 프로브 TA43 (diameter 25.4 mm)을 장착한 후에, 프로브가 1.5 g의 힘을 받으면 측정이 시작되면서 측정거리 20.0 mm를 1.0 mm/s 속도로 하강했다가 상승하는 방식으로 진행하였다. 제형의 점탄성 거동 측정을 위한 레오미터(rheometer)는 레올로지솔루션즈사의 ARS P-200을 사용하였으며, 점탄성 거동의 측정은 상온에서 50 mm plate를 이용하여 0.1에서 100 Hz까지 주파수를 변화시켜 가며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제형의 외관, 입자크기 및 pH

Figure 2는 계면활성제 및 유화안정제의 종류를 달리하여 제조한 O/W 유화 제형의 외관 모습을 비교한 사진이다. 전체 중 친수성 계면

활성제 OD 16을 사용한 HE3 제형에서만 제조 후 2 days 후 상분리가 발생되었고, 나머지 다른 제형은 모두 한 달 이상 오랜 시간 경과 후에도 안정한 상(phase)을 유지하였다. OD 16의 HLB 값은 12로 Tween 60 (HLB 14.9), HCO 60 (HLB 14.0)보다 약간 낮지만 Olivem 800 (HLB 12)과 동일하기 때문에 OD 16 제형의 상분리 원인이 단순히 HLB 값 차이로 인한 것으로 볼 수는 없다. 본 연구에 사용한 친수성 계면활성제는 친수성 머리부분이 모두 PEG인 비이온성 계면활성제이지만, PEG와 소수성 알킬기와의 연결 형태가 각기 다른 구조이다 (Figure 1 참조). Tween 60과 HCO 60은 다중 사슬(multi-chain)의 분자 구조 내에 PEG 블록이 여러 곳에 분포된 방사 형태인데, 이런 구조를 갖는 계면활성제는 오일과 물 계면사이에서 PEG가 입체적인 고정점(anchor points) 역할을 하기 때문에 O/W 유화를 안정화하는데 효율적이다[16,17]. 이에 반해 OD 16은 PEG가 단일블록으로 Y자형 소수성 알킬기와 연결된 구조이기 때문에 유화의 안정성이 앞의 두 계면활성제보다는 떨어지는 것 같다. Olivem 800도 OD 16과 마찬가지로 소수성기 사이에서 PEG가 단일블록으로 연결된 구조이지만, Olivem 800은 분지 사슬(branched chain)이 없는 직선형 구조로 유화된 입자의 합일(coalescence)을 막는 액정 형성이 잘 되기 때문에 유화가 안정화되는 것으로 보인다. 안정한 상을 유지하는 제형들 간 외관을 비교하면, Olivem 800을 첨가한 모든 제형(HE 4-6)과 Tween 60을 첨가한 제형은 백탁 외관을 보인 반면에 HCO 60을 첨가한 HE2 제형은 약간의 푸르스름한(bluish) 외관을 보였다.

Figure 3은 각 제형의 유화된 입자의 크기를 측정하여 나타낸 것이다. HE4 제형은 유화 입자 평균이 1 μm 이상으로 가장 크게 측정되었고, HE2 제형이 가장 작게 400 nm 이하로 측정되었다. HE2 제형의 푸르스름한 외관은 유화 입자 크기와 관련이 있는데, 일반적으로 가시광선 파장(400~800 nm)보다 작은 입자로 구성된 유화 제형에서는 일부 빛이 투과될 수 있어 이로 인해 푸르스름한 외관을 보일 수 있다. HE2 제형에서 사용된 계면활성제 HCO 60은 유화제보다는 가용

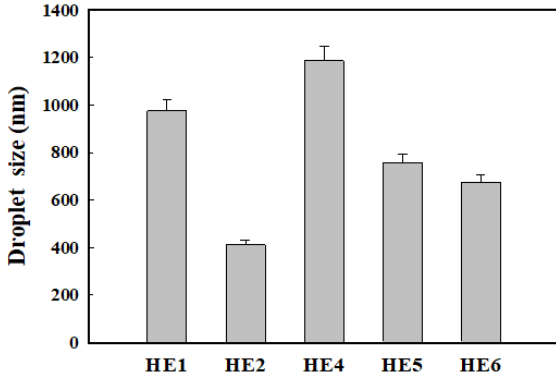


Figure 3. Changes in droplet size of O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers.

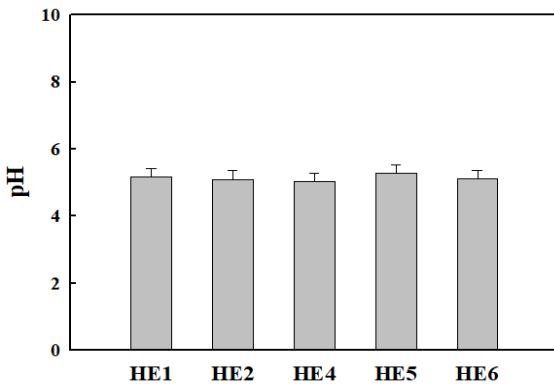


Figure 4. Changes in pH of O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers.

화제로 많이 사용될 정도로 유상의 용해도를 좀 더 높일 수 있기 때문에 유화 입자가 더 작게 만들어지는 것 같다. 친수성 계면활성제와 마찬가지로 유화안정제 종류도 유화 입자크기에 영향을 주는 것으로 나타났다. HE4 > HE5 > HE6 순서로 평균 입자크기가 나타났는데, 이런 결과는 cetyl alcohol이 glyceryl monostearate, stearic acid보다도 유화입자 계면 주변에 액정막을 잘 형성시키기 때문에 계면막이 두껍게 형성되어 입자 사이즈가 제일 크게 나타나는 것 같다. 유화시킬 때 계면활성제에 cetyl alcohol과 같은 지방 알코올을 혼합하면, 유화입자 주위로 액정이 잘 발달하고 네트워크 구조도 형성될 수 있다는 사실은 이전부터 많이 보고되고 있다[18,19]. Figure 4는 각 제형의 평균 pH를 나타낸 결과로, 모든 제형에서 pH 값은 5.1~5.3 범위 내에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이런 결과로부터 본 연구에 사용된 계면활성제와 유화안정제는 제형의 pH에 영향을 크게 미치지 않는 것으로 예측된다.

3.2. 유변학적 특성

Figure 5는 O/W 유화 제형을 제조한 직후의 처리 과정, 즉 냉각 속도 및 기포 제거 여부가 점도에 미치는 영향을 살펴본 결과이다. 진공 오븐에서 제형의 기포를 제거한 후에, 높은 온도 상태에서 얼음물로 급랭(quenching) 시킨 A처리 과정 시료들의 점도가 가장 높게 나타났다. 일반적으로 액정과 같은 결정화가 일어나는 유화 제형에서 냉각 속도는 제형 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 급랭을 시켜 짧은 시간 안에 낮은 온도에 도달하면, 결정을 만들 수 있는 핵

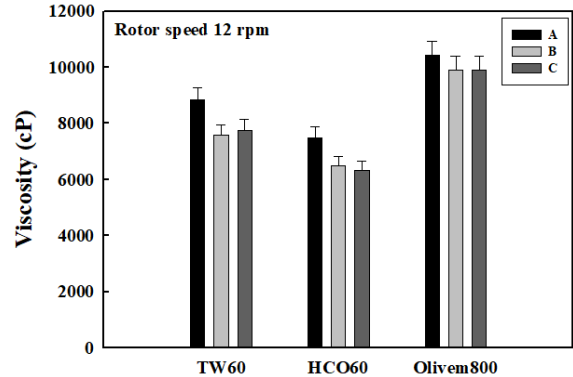


Figure 5. Changes of viscosity in O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers according to preparation conditions (A: degassing & quenching, B: degassing & slow cooling, C: no degassing & quenching).

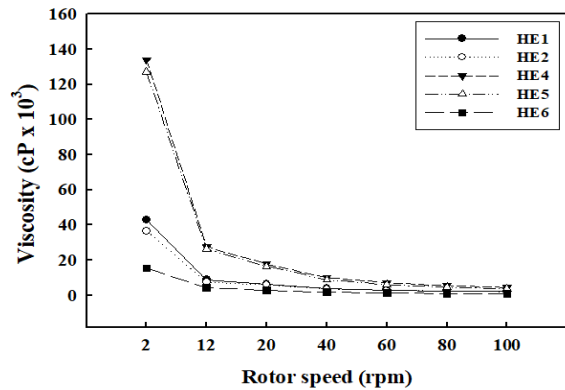


Figure 6. Changes of viscosity in O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers according to rotor speed.

(nucleus)이 많이 생성되면서 구정(spherulite)의 성장이 많이 이루어지는데 반하여, 서냉(slow cooling)을 시킨 B처리 과정의 시료에서는 높은 온도에서 결정핵이 생성되는 만큼 핵의 수는 적어지게 된다. 구정이 많이 생길수록 제형의 점도는 높아지고 경시에 따른 점도의 변화도 방지할 수 있다. 기포 제거과정 없이 급랭시킨 C처리 과정의 시료들도 점도가 낮게 나타난다. 기포는 제형의 점도를 떨어트리는 요인이기 때문에 유화 제형을 만들 때 기포 발생을 최소화하기 위해서 소포제를 첨가하거나 계면활성제의 적절한 배합이 필요하다.

Figure 6은 계면활성제와 유화안정제 종류를 달리한 제형들의 점도 변화를 살펴본 것이다. 제형에 고분자 점증제인 카보머를 포함하고 있기 때문에, 전단속도(shear rate)가 느린 저 rpm에서는 점도가 높고, 전단 속도가 빠른 고 rpm에서는 점도가 낮아지는 shear thinning 현상이 모두 나타났다. 그러나 계면활성제나 유화안정제의 종류에 따라서 shear thinning 거동에도 차이가 나타났다. Rotor의 회전 속도가 높으면 모든 제형의 점도가 대부분 비슷하게 나타나지만, 2 rpm 정도의 낮은 속도에서는 각 제형별로 점도 값에 차이가 나타났다. 계면활성제만을 비교한다면 Tween 60, HCO 60을 사용한 제형 HE1, HE2에 비해 Olivem 800을 사용한 제형 HE4의 점도가 매우 높게 나타났다. 유화안정제만을 비교하면 cetyl alcohol, glyceryl monostearate를 사용한 제형 HE4, HE5에 비해 stearic acid를 사용한 제형 HE6의 점도가 크게 낮아졌다.

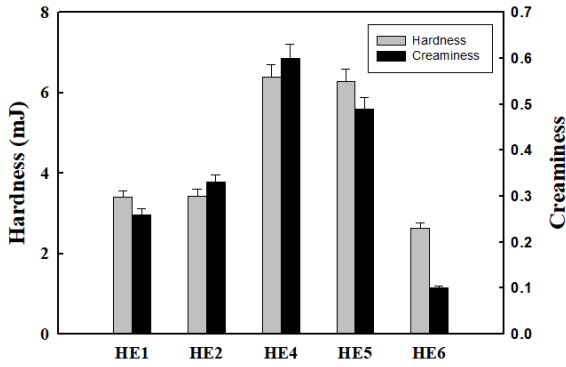
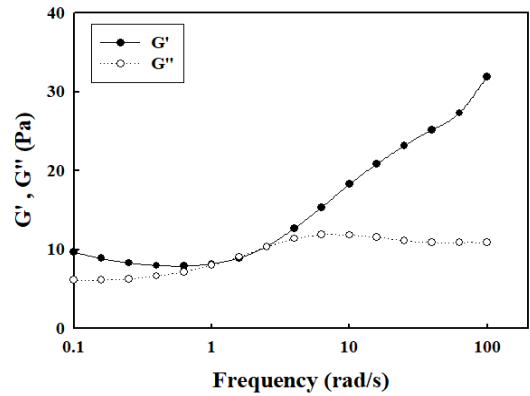


Figure 7. Changes in hardness and creaminess of O/W emulsions with different hydrophilic surfactants and emulsion stabilizers.

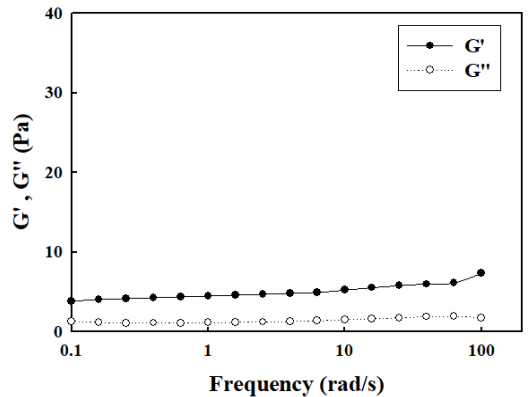
계면활성제를 살펴보면, 다중 사슬구조인 Tween 60, HCO 60은 고점성의 액상이지만 Olivem 800은 직선형 사슬구조로 상온에서 고체 flake 형태로 존재한다. 따라서 Olivem 800은 결정성 고체로 유화에서 액정형성에 유리하고 이로 인해 제형의 점도를 더 높인 것으로 예측된다. 또한 유화안정제의 화학구조를 비교해 보면, cetyl alcohol이나 glyceryl monostearate은 친수기가 하이드록시기이고 stearic acid는 카르복실기이다. 유화안정제의 친유성 알킬기 탄소수가 비슷한 수준임을 고려할 때, 결국 친수기 유형이 제형의 점도에 영향을 크게 미치는 결과로 나타났다.

O/W 유화 제형의 텍스처 특성인 경도와 크림성을 비교하여 Figure 7에 나타내었다. 먼저 제형의 부드러움(smoothness)을 나타내는 지표로 활용되는 경도를 측정한 결과, HE4, HE5 제형이 다른 제형에 비해 높게 나타났다. 이런 결과는 앞서 저 rpm에서의 점도 결과와 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 계면활성제는 Olivem 800이 다른 계면활성제에 비해 제형의 경도를 높이고, 유화안정제는 stearic acid가 다른 유화안정제에 비해 경도를 떨어트리는 것으로 나타났다. 크림과 같은 반 고형의 화장품에 손을 담그고 떼었을 때 화장품이 부드럽게 풍성하게 묻어나오는 정도를 나타내는 크림성(creaminess)은 화장품 제형에서 중요한 지표로 활용되고 있다[20]. 크림성은 텍스처 분석 실험에서 경도 대비 점착성 값의 비율로부터 예측이 가능하다. 크림성을 비교해본 결과, HE4 제형이 가장 높게 나타나고 HE6 제형이 가장 낮게 나타났다. HE4 제형은 경도 값이 높지만 그보다도 제형의 점착성이 상당히 높기 때문에 크림성이 제일 높은 값으로 나타났다. 이에 반해 HE6은 경도도 낮지만 점착성은 더욱 낮은 제형이기 때문에 크림성이 부족하고, 크림보다는 로션에 가까운 제형의 특성을 보이고 있다.

크림성이 가장 좋은 HE4와 크림성이 가장 안 좋은 HE6를 선택해서 레오미터(rheometer)를 사용하여 두 유화 제형의 점탄성 특성을 비교하여 보았다. 화장품에서 크림과 같은 유화 제형은 점성과 탄성을 동시에 지니고 있는 점탄성 특성이 있다. 점탄성 물질에 어떤 외부의 힘(전단력)이 가해졌을 때, 물질의 탄성영역은 힘을 일시적으로 저장했다가 다시 외부로 힘을 유출하며 원래대로 회복될 수 있는데 이러한 탄성영역은 저장 탄성률(storage modulus, G')로 표현된다. 물질의 점성영역은 가해진 외부 힘을 저장하지 못하고 열 또는 다른 형태로 바뀌면서 영구히 잃어버리게 되는데 이를 손실 탄성률(loss modulus, G'')로 표현되게 된다. Figure 8은 주파수(frequency) 변화에 따른 두 유화 제형의 저장 탄성률과 손실 탄성률을 나타낸 결과이다. 두 제형의 저장 탄성률을 살펴보면, 주파수에 증가하면 저장 탄성률이 커지고 HE4가 HE6에 비해 매우 높은 저장 탄성률을 나타낸다. 손실 탄성



(a)



(b)

Figure 8. Storage and loss modulus of O/W emulsions (a) HE4, (b) HE6.

률을 비교하면 주파수에 따라 손실 탄성률의 변화는 그리 크지 않고 다만 HE4가 HE6보다 높은 값으로 나타났다. 탄성대비 점성영역의 비율, 즉 G''/G' ($= \tan \delta$) 값을 계산해보면 HE6는 전 주파수 영역에서 0.2~0.3대의 비교적 일정한 값을 유지하는데 반하여 HE4는 0.1에서 10까지의 저 주파수에서는 0.6~1.0 사이의 높은 값을 갖다가 높은 주파수 100에서는 0.26까지 떨어졌다. HE4 제형의 G''/G' 값이 주파수에 따라 크게 변하는 것은 외부의 힘에 의해 제형의 구조적 변형이 크게 일어나 점탄성 특성이 크게 달라짐을 의미한다.

HE4 제형이 외부 힘에 의해 구조적 변화를 겪는 것은 Figure 9와 같은 실험 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 주파수를 0.1에서 100까지 늘렸다가 다시 0.1까지 낮추면서 점도의 변화를 살펴본 결과, HE4는 주파수를 늘렸을 때와 다시 줄였을 때 각 주파수에서 점도의 차이가 나타나지만 HE6은 점도의 차이가 거의 없었다. 이렇게 힘이 가해지는 이력에 따라 점도가 변하는 히스테리시스(hysteresis) 현상이 발생하는 것은 썩소트로픽(thixotropic) 물질의 특성이다. 썩소트로픽 물질은 탄성의 한계를 넘는 외부의 어떤 힘이 가해지면 3차원적 구조가 파괴되어서 힘이 제거될 때 본래의 모양으로 되돌아가지 못하고 변형된 상태로 남게 된다. 따라서 HE4 제형이 외부 힘을 받는 이력에 따라 점도와 같은 특성이 달라지는 것은 3차원적 텍스처 구조를 가졌기 때문인데, 이는 계면활성제 Olivem 800과 유화안정제 cetyl alcohol의 조합으로 액정 구조가 다른 제형보다 비교적 잘 발달되어 액정 간 3차원적 네트워크 구조를 가장 잘 형성한 것으로 보인다.

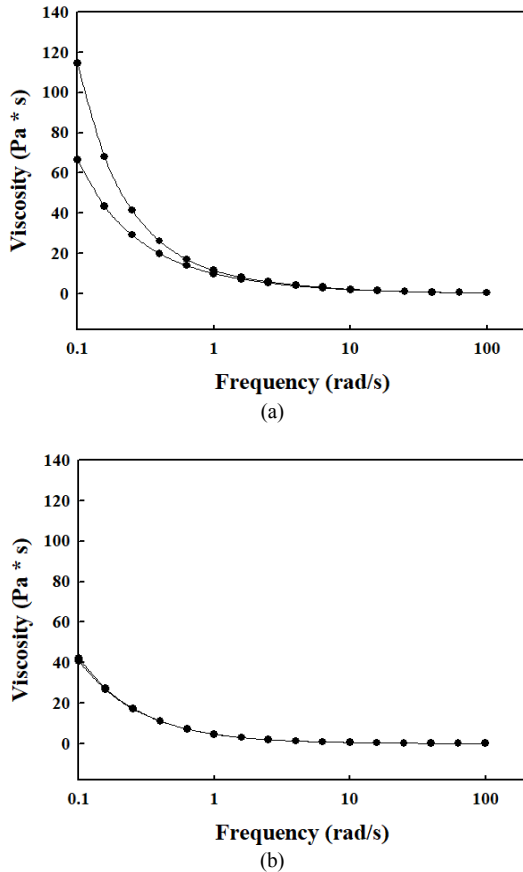


Figure 9. Comparison of thixotropic behaviors between (a) HE4, (b) HE6.

4. 결 론

계면활성제와 유화안정제 종류를 달리하여 O/W 유화 제형의 특성 변화를 살펴본 결과, 친수성 계면활성제 Olivem 800과 유화안정제 cetyl alcohol을 혼합 사용한 제형의 점도, 경도, 크림성 등이 가장 높게 나타났다. 이런 현상은 위 제형에서 유화 입자 주위로 액정이 잘 발달되어 이들 간 상호 인력에 의해 네트워크 구조의 텍스처가 형성되었기 때문이다. 위 제형의 유화 입자크기가 가장 크게 나타난 것도 유화 입자 주변의 액정 형성이 원인이다. 액정에 의한 네트워크 구조의 텍스처로 인하여 탄성적 특성이 크게 나타나고 힘이 가해지는 이력에 따라 점도 값이 달라지는 썩스트로픽 현상이 나타났다.

감 사

본 연구는 2018년 동덕여자대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed., 1-44, John Wiley & Sons, Inc., NJ, USA (2012).
2. H. H. Kang, Recent studies and applications of surfactants in cos-

- metics, *Prospect. Ind. Chem.*, **4**(2), 17-25 (2001).
3. D. Y. Lee, C. N. Jung, K. D. Suh, H. K. Choi, and Y. H. Park, Studies on the presentation of silicone emulsions using mixed surfactants and its stability, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 1124-1133 (1995).
4. C. H. Lee, T. G. Kim, S. G. Lee, B. R. Shin, H. B. Pyo, J. M. Seo, and J. Y. Yeon, A study on emulsion stability of O/W and W/S emulsion according to HLB of emulsifier, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **40**(3), 227-236 (2014).
5. T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, and C. Solans, Formation and stability of nanoemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108**, 303-318 (2004).
6. B. W. Brooks and H. N. Richmond, Dynamics of liquid-liquid phase inversion using nonionic surfactants, *Colloids Surf.*, **58**, 131-148 (1991).
7. I. K. Hong, S. I. Kim, B. R. Park, J. Choi, and S. B. Lee, Evaluation of emulsion stability for cosmetic facial cream emulsion using mixed nonionic emulsifier, *Appl. Chem. Eng.*, **27**(5), 527-531 (2016).
8. M. M. Alam and K. Aramaki, Liquid crystal based emulsions: Progress and prospects, *J. Oleo Sci.*, **63**(2), 97-108 (2014).
9. M. J. Choi, Y. M. Lee, and B. S. Jin, Studies on the formation of liquid crystal and the stability in W/O emulsion systems using beeswax and silicone surfactant, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **21**, 279-288 (2004).
10. T. Suzuki, H. Takei, and S. J. Yamazaki, Formation of fine three-phase emulsions by the liquid crystal emulsification method with arginine β -branched monoalkyl phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**(2), 491-500 (1989).
11. K. Madani and S. Friberg, Van der Waals interactions in three-phase emulsions, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **65**, 164-171 (1978).
12. H. Rehage and H. Hoffmann, Rheological properties of viscoelastic surfactant systems, *J. Phys. Chem.*, **92**(16), 4712-4719 (1988).
13. Y. Otsubo and R. K. Prud'homme, Rheology of oil-in-water emulsions, *Rheol. Acta*, **33**(1), 29-37 (1994).
14. S. A. Lavaselli, C. I. Pedemonte, J. I. Mazon, G. J. Lillini, R. C. Pasquali, and B. Riquelme, Rheological behavior of liquid-crystal emulsion of topic application with econazole nitrate, *Seri. Biomech.*, **27**(3), 34-38 (2012).
15. W. Zhang and L. Liu, Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in cosmetic, *J. Cosmet. Dermatol. Sci. Appl.*, **3**, 139-144 (2013).
16. S. C. Owena, D. P. Y. Chana, and M. S. Shoichet, Polymeric micelle stability, *Nano Today*, **7**, 53-65 (2012).
17. M. Zacchigna, F. Cateni, S. Drioli, and G. M. Bonora, Multimeric, multifunctional derivatives of poly(ethylene glycol), *Polymers*, **3**, 1076-1090 (2011).
18. G. M. Eccleston, Multiple-phase oil-in-water emulsions, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **41**, 1-22 (1990).
19. T. Suzuki, Effect of molecular assembly for emulsion and gel formulations. In: K. Sakamoto, R. Lochhead, H. Maibach and Y. Yamashita (eds.), *Cosmetic Science and Technology*, 519-537, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2017).
20. D. Kilcast and S. Clegg, Sensory perception of creaminess and its relationship with food structure, *Food Qual. Prefer.*, **13**, 609-623 (2002).