

## 고분자 수용액의 레올러지 특성이 캡슐의 침강에 미치는 영향

김 동 주<sup>†</sup> · 김 정 아 · 경 기 열 · 윤 명 석

(주)LG 생활건강 기술연구원 화장품연구소  
(2005년 2월 23일 접수, 2005년 3월 9일 채택)

### Effect of Rheological Properties on the Sedimentation of Capsules in an Aqueous Polymer Solution

Dong-Joo Kim<sup>†</sup>, Jung-Ah Kim, Kee-Yeol Kyong, and Moun-Suk Yoon

Cosmetic R&D Center, LG Household & Health Care Ltd., 84, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received February 23, 2005; Accepted March 9, 2005)

**요 약:** 본 연구에서는 캡슐을 함유하는 저점도 고분자 수용액에서 캡슐의 침강과 고분자 수용액의 레올러지 특성 간의 상관관계를 살펴보고자 했다. 고분자 수용액의 레올러지 특성은 carbomer (이하 C), acylate/C10-30 alkyl acylate crosspolymer (이하 AC), ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (이하 AV) 3종류의 고분자로 조절했으며 실험결과 고분자 C는 가장 적은 함량으로 높은 점증효과를 보였고 고분자 AV는 함량이 0.35 wt% 이상인 경우 같은 점도에서 고분자 C보다 높은 항복응력 값을 가졌다. 저점도 고분자 수용액에 대한 실험 결과 점도와 항복응력이 높을수록 캡슐의 침강비가 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 shear stress 0.1~2.0 Pa 범위에서의 점탄성 결과를 분석한 결과 점탄성 역시 높은 값을 가지면 캡슐의 침강비가 작아졌다. 이는 고분자 수용액의 레올러지 특성이 캡슐의 침강비와 강한 상관관계를 가짐을 증명해주는 결과들이다. 고분자 C와 AV를 혼합 사용한 결과 단독 사용 시 보다 캡슐의 침강비가 작아져서 시너지 효과를 확인할 수 있었으며, 이 경우 고분자 수용액의 레올러지 특성과 캡슐의 침강비는 복잡한 상관관계를 나타내었다. 이는 고분자의 구조적인 특성과 고분자 간 상호작용에 의한 영향으로 추정된다.

**Abstract:** An aim of this study is to study the correlation between rheological properties and sedimentation of capsules in aqueous polymer solution with low viscosity. Rheological properties of aqueous polymer solutions were controlled by carbomer (C), acylate/C10-30 alkyl acylate crosspolymer (AC), and ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (AV). Small amount of polymer C solution had the highest viscosity and yield stress of polymer AV solution was higher than that of polymer C solution in the same viscosity when the concentration of polymer AV exceeded 0.35 wt%. Each aqueous polymer solution was tested and the results showed that as viscosity and yield stress increased, the sedimentation ratio of capsules decreased. The viscoelasticity data also showed the same tendency in a shear stress range of 0.1 to 2.0 Pa. These results demonstrated that the rheological properties of polymer solutions had a strong correlation with the sedimentation of capsules. When polymer C and AV were used, there was a synergistic effect and the correlation between rheological properties and sedimentation of capsules was very complicated. It was assumed that the characteristics of polymer structure and interaction between polymers caused this phenomena.

**Keywords:** capsule, sedimentation, rheology, polymer, correlation

### 1. 서 론

최근 화장품은 시각적 차별화와 유효성분의 효과적인 전달을 위해서 캡슐이나 스크립, 펄 등을 함유하는 제형이 늘어나고 있다. 이러한 경우 제형 내에서 균일하게 분

포되어 있으면서 침강되지 않도록 설계하는 것이 중요하다. 고점도 제형인 경우 매우 느린 침강속도를 가지기 때문에 침강이 거의 일어나지 않지만 저점도 제형의 경우에는 주의깊게 설계를 해야 침강을 방지할 수 있다. 일반적으로 저점도 제형에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 고분자를 사용하는데 고분자의 특성을 고려해서 설계해야 원하는 제형을 얻을 수 있다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: djkim@lgcare.co.kr)

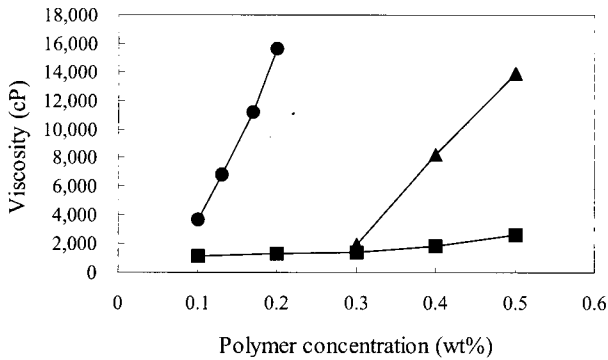


Figure 1. Viscosity versus polymer concentration of polymer solutions (●: C, ▲: AV, ■: AC).

화장품에서 안정성을 평가하고 예측하는 방법은 여러 가지가 있으나 최근에는 레올리지를 이용한 연구들이 증가하고 있다[1-3]. 이는 레올리지를 이용하는 방법이 빠른 시간 안에 효과적으로 제형의 물리적 안정성을 평가하고 예측할 수 있기 때문이다. 또한 분산계에서의 안정성은 주로 적절한 조건으로 원심 분리하여 침강되는 정도를 평가함으로써 예측한다[4]. 최근에는 이 두 가지 방법을 같이 사용하여 분산계에서의 침강 안정성을 평가한 연구도 나오고 있다[5].

이에 본 연구에서는 저점도 고분자 수용액에 캡슐을 넣어 캡슐의 침강에 고분자 수용액의 레올리지 특성이 어떠한 영향을 미치는지를 보고자 하였다. 고분자 수용액의 레올리지 특성은 점도, 항복응력과 점탄성을 측정하여 평가하였고 원심분리 결과와 연관하여 어떠한 상관관계를 갖는지 고찰하였고 고분자 혼합 사용에 의한 시너지 효과를 검증하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

사용한 고분자는 carbomer (이하 C), acylate/C10-30 alkyl acylate crosspolymer (이하 AC), ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (이하 AV)으로, 고분자 C와 AC는 triethanolamine으로 동량 중화하였다. 캡슐을 넣은 고분자 수용액은 실제 제품과 유사한 레올리지 특성을 나타내도록 trisodium EDTA를 0.02 wt% 포함하여 제조하였으며, 크기가 약 400 ~ 800  $\mu\text{m}$ 인 캡슐을 균일하게 분산시켰다.

### 2.2. 레올리지 특성 측정

점도는 DV-E 점도계로 25°C에서 30 rpm으로 1 min간 측정하였다. 항복응력과 점탄성은 rheometer로 plate & plate 센서를 사용하여 25°C에서 측정하였다[6]. 항복응력

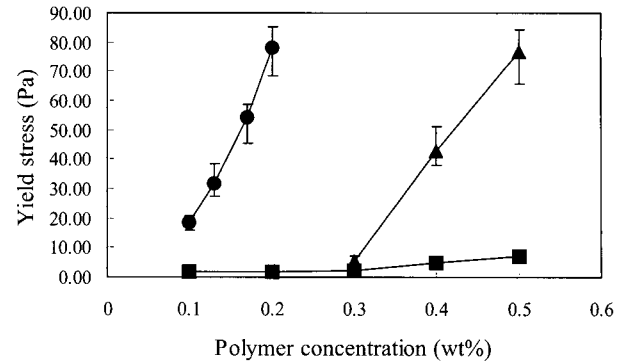


Figure 2. Yield stress versus polymer concentration of polymer solutions (●: C, ▲: AV, ■: AC).

은 shear rate을 0.01  $\text{s}^{-1}$ 에서 1,000  $\text{s}^{-1}$ 까지 증가시키면서 측정된 점도값을 Casson 식으로 분석하여 구하였다. 점탄성은 stress sweep test로 frequency가 1 Hz일 때 shear stress를 0.01 Pa에서 100 Pa까지 증가시키면서  $|G^*|$  (complex modulus) 값을 측정하였다.

### 2.3. 캡슐의 침강비 측정

원심분리는 원심분리기(Avanti J-25L, Beckman, Germany)로 1,000 G에서 10 min간 실험한 후 침강된 캡슐의 개수를 총캡슐 개수로 나눈 값을 침강비로 정의하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고분자 수용액의 레올리지 특성

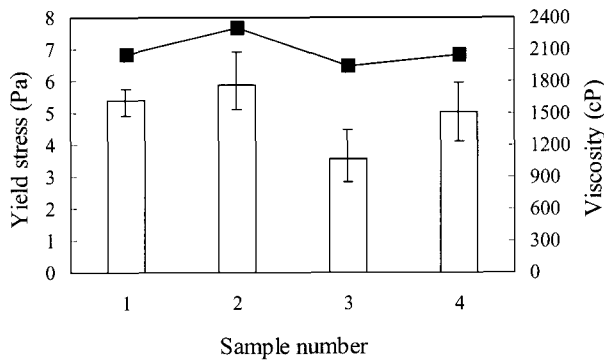
각 고분자의 함량에 따른 점도경향을 보면 C 수용액의 경우에는 다른 고분자 수용액과 비교했을 때 적은 양으로도 점증효과가 뛰어난 것을 알 수 있다(Figure 1). AC 수용액은 AC 함량 0.50 wt%일 때 점도 2,600 cP로 다른 고분자 수용액에 비해 가장 낮은 점증효과를 나타내었다. AV 수용액의 경우에는 AV 함량 0.30 wt% 이하에서는 점증효과가 없지만 그 함량 이상에서는 C 수용액의 점증경향과 비슷한 경향을 나타내었다.

항복응력 역시 점도경향과 거의 일치하는 경향을 보여 주는데 C 0.20 wt% 수용액의 경우 점도가 AV 0.50 wt% 수용액보다 1,700 cP 높지만 항복응력은 거의 비슷하다(Figure 2). 이를 동일 점도에서의 항복응력 값으로 비교하면 AV 수용액 0.40 wt% 이상에서 C 수용액보다 높은 항복응력 값을 가진다. 항복응력 값이 높다는 것은 고분자가 수용액 상에서 보다 안정한 구조를 형성한다는 것을 의미하므로 함량으로 볼 때는 C 수용액이 AV 수용액보다 효과적이거나 동일 점도에서의 항복응력 값을 고려한다면 AV 수용액이 효과적이라고 할 수 있다. 이러한 경

**Table 1.** Polymer Concentration of Aqueous Polymer Solutions Containing Trisodium EDTA

Sample number	Used polymer	Polymer concentration (wt%)
1 <sup>a</sup>	unknown	unknown
2	C	0.16
3	AC	0.32
4	AV	0.46

<sup>a</sup> Product



**Figure 3.** Yield stress and viscosity of aqueous polymer solutions (■: viscosity, □: yield stress).

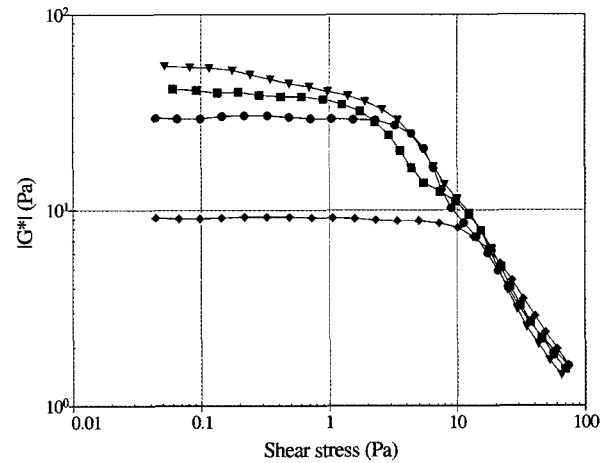
향을 보이는 것은 고분자 C와 AV의 구조적인 특성에 기인한 것으로 추정된다.

### 3.2. Trisodium EDTA를 포함한 고분자 수용액의 레올로지 특성과 캡슐의 침강비

샘플은 시중에 판매되고 있는 제품(1), 고분자 C가 0.16 wt% 함유된 고분자 수용액(2), 고분자 AC가 0.32 wt% 함유된 고분자 수용액(3), 고분자 AV가 0.46 wt% 함유된 고분자 수용액(4) 4가지로 각각의 점도가 약 2,000 cP가 되도록 고분자의 함량을 조절한 수용액들이다(Table 1). 항복응력을 측정된 결과 1번, 2번, 4번 고분자 수용액은 거의 비슷하며 3번 고분자 수용액은 다른 고분자 수용액들에 비해 약 2.00 Pa 정도 작은 값을 보인다(Figure 3). 원심분리 실험을 통해 침강비를 구한 결과 1번 고분자 수용액은 56.50%, 2번 고분자 수용액은 35.50%, 3번 고분자 수용액은 78.16%, 4번 고분자 수용액은 39.99%로 계산되었다(Table 2). 고분자 수용액의 레올로지 특성이 캡슐의 침강비에 미치는 영향을 고찰하기 위해 3번 고분자 수용액을 1.00으로 가정했을 때, 점도의 경우에는 1.05배 차이에 의해 캡슐의 침강비는 약 30 ~ 50%의 감소(1번, 4번 고분자 수용액), 1.20배 차이에 의해서는 약 55%의 감소를 보이고 있으며(2번 고분자 수용액), 항복응력의 경우에는 1.40배 차이에 의해서 약 50%의 감소를 보이고(4번 고분자 수용액), 1.50배 차이에 의해서는 약

**Table 2.** Sedimentation Ratio of Each Aqueous Polymer Solution by Centrifugation

Sample number	Sedimentation ratio
1	56.50
2	35.50
3	78.16
4	39.99



**Figure 4.** Stress sweep test of aqueous polymer solutions (●: 1, ▼: 2, ◆: 3, ■: 4).

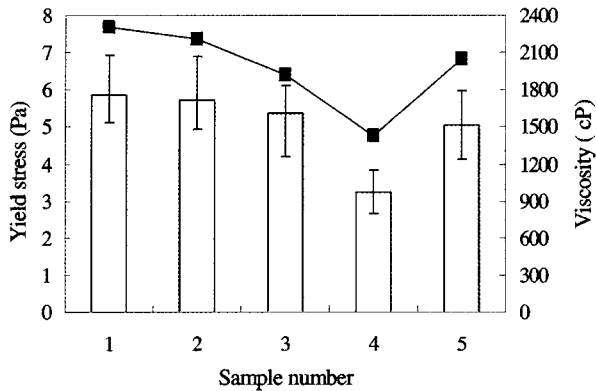
30%의 감소를(1번 고분자 수용액), 1.65배 차이에 의해서는 약 55%의 감소를 보였다(2번 고분자 수용액). 이와 같은 결과를 종합하면 점도의 경우 항복응력보다 작은 폭으로 변하는데 캡슐의 침강비가 크게 변함을 알 수 있으며 이는 캡슐의 침강비에 영향을 미치는 인자가 점도, 항복응력 순서임을 의미한다. 또한 1번과 4번 고분자 수용액을 비교해보면 점도는 같고 항복응력은 1번 고분자 수용액이 조금 높음에도 캡슐의 침강비는 1번이 4번 고분자 수용액에 비해서 1.4배 더 큰 값을 가지는데 이는 다른 고분자 수용액에서 나타난 경향과는 반대되는 현상이다. Stress sweep test에 의한 점탄성 결과를 보면 shear stress가 0.1 ~ 2.0 Pa 범위에서 4번 고분자 수용액의 점탄성이 1번 고분자 수용액보다 크며 이는 캡슐의 침강비 경향과 일치한다(Figure 4). 즉, 점탄성도 캡슐의 침강비에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

### 3.3. 고분자의 혼합 사용에 의한 시너지 효과

위의 결과를 바탕으로 고분자의 혼합 사용이 고분자 수용액의 레올로지 특성에 어떠한 영향을 미치며 레올로지 특성이 캡슐의 침강비와 어떤 상관관계를 갖는지 살펴보기 위해 캡슐의 침강비가 가장 작았던 고분자 C와 AV를 사용하여 혼합 사용에 의한 시너지 효과를 검증하

**Table 3.** Each Polymer Concentration of Aqueous Polymer Solutions Using C and AV

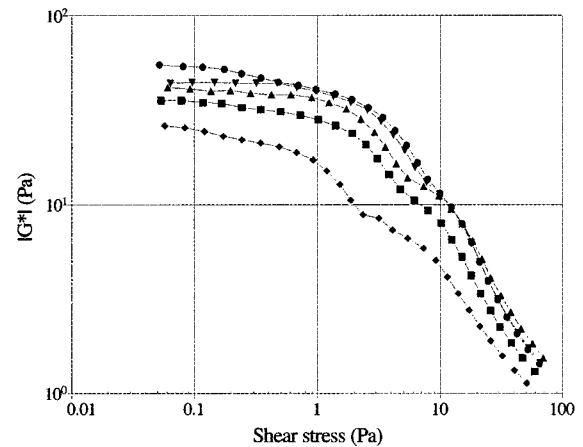
Sample number	Polymer concentration (wt%)	
	C	AV
5	0.16	0.00
6	0.12	0.12
7	0.08	0.24
8	0.04	0.32
9	0.00	0.46

**Figure 5.** Yield stress and viscosity of each aqueous polymer solution (■: viscosity, □: yield stress).

였다. 실험한 고분자 수용액은 고분자 C 함량이 0.16 wt%인 고분자 수용액(5), 고분자 AV 함량이 0.46 wt%인 고분자 수용액(9)과 C 함량 0.12 wt%, AV 함량 0.12 wt%인 고분자 수용액(6)과 C 함량 0.08 wt%, AV 함량 0.24 wt%인 고분자 수용액(7), 마지막으로 C 함량 0.04 wt%, AV 함량 0.32 wt%인 고분자 수용액(8)이다(Table 3). 각 고분자 수용액의 점도변화를 살펴보면 고분자 AV의 함량이 증가해도 고분자 C의 함량이 낮아지면 점도는 떨어지는 경향을 보이고 있으며 각각의 항복응력은 4번 고분자 수용액을 제외하고는 거의 비슷한 값을 가진다(Figure 5). 각 고분자 수용액을 원심 분리한 결과를 보면 고분자를 혼합 사용한 6번 고분자 수용액의 경우 가장 낮은 침강비를 나타내고 있으며 7번 고분자 수용액의 경우에는 고분자 C를 단독 사용한 경우와 거의 비슷한 침강비를 보이고 있다(Table 4). 즉, 고분자 C와 AV를 혼합 사용함으로써 시너지 효과가 나타나고 있다. 점도, 항복응력, 침강비와 점탄성 결과를 종합해서 살펴보면, 고분자 수용액의 레올로지 경향은 점도와 점탄성의 경우 일치하나 항복응력은 7번과 9번 고분자 수용액의 경향이 반대임을 알 수 있다(Figure 6). 또한 고분자 수용액의 레올로지 경향과 캡슐의 침강비 경향을 대조해보면 복잡한 상관관계를 보이고 있다. 이는 캡슐의 침강비가 레올로지

**Table 4.** Sedimentation Ratio of Each Aqueous Polymer Solution

Sample number	Sedimentation ratio
5	35.50
6	28.87
7	34.26
8	83.36
9	39.99

**Figure 6.** Stress sweep test of each aqueous polymer solution (● : 5, ▼ : 6, ■ : 7, ◆ : 8, ▲ : 9).

특성의 영향을 받지만 시너지 효과에 관여하는 다른 인자가 있음을 보여주는 결과이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 점도가 약 2,000 cP인 저점도 고분자 수용액에 캡슐을 첨가한 경우 고분자 수용액의 레올로지 특성이 캡슐 침강에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 레올로지 특성은 C, AC, AV 3종류의 고분자로 조절하였는데 C 고분자 수용액이 적은 함량으로 가장 큰 점증효과를 보였지만 동일 점도에서는 고분자 AV 함량 0.35 wt% 이상인 경우에 AV 고분자 수용액이 C 고분자 수용액보다 더 큰 항복응력 값을 가졌다. AC 고분자 수용액은 가장 낮은 점증효과와 항복응력 값을 가졌는데 이러한 특성은 고분자의 수용액 내에서 형성된 network 구조의 차이에 의해 나타나는 것으로 추정된다.

다음으로 trisodium EDTA를 첨가한 고분자 수용액의 레올로지 특성과 캡슐의 침강비의 상관관계를 고찰하였다. 그 결과 점도와 항복응력이 클수록 캡슐이 적게 침강되는 경향을 나타내었고 특히 점도가 더 큰 영향을 주고

있음을 알 수 있었다. 또한 1번과 4번 고분자 수용액의 레올러지 특성으로부터 점탄성이 캡슐의 침강비에 영향을 미치는 인자임을 확인하였다. 즉 점도, 항복응력, 점탄성으로 대표되는 고분자 수용액의 레올러지 특성이 캡슐의 침강과 강한 상관관계에 있다는 결론을 내릴 수 있다.

앞의 실험결과를 바탕으로 고분자 C와 AV를 혼합 사용한 결과 단독 사용한 경우보다 캡슐의 침강비가 더 낮거나 비슷한 결과를 얻어 시너지 효과를 확인하였고 이는 고분자 간 상호작용에 의한 영향으로 추정된다.

### 참 고 문 헌

1. C. I. Park, W. G. Cho, and S. J. Lee, Emulsion stability of cosmetic creams (based on water-in-oil high internal phase emulsions, *Korea-Australia Rheology J.*, **15**(3), 125 (2003).
2. D. Miller, E. M. Wiener, A. Turowski, C. Thuning, and H. Hoffmann, O/W emulsions for cosmetics products stabilized by alkyl phosphates, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **152** (1-2), 155 (1999).
3. F. O. Opawale and D. J. Burgess, Influence of interfacial properties of lipophilic surfactants on water-in-oil emulsion stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **197**, 142 (1998).
4. W. Leung, Separation of dispersed suspension in rotating test tube, *Separation and Purification Tech.*, **38**(2), 99 (2004).
5. M. Kuentz and D. Röthlisberger, Rapid assessment of sedimentation stability in dispersions using near infrared transmission measurements during centrifugation and oscillatory rheology, *European J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **56**, 355 (2003).
6. C. W. Makosko, *Rheology: principles, measurements, and applications*, 109, New York: VCH (1993).