

## 레오미터를 활용한 샴푸의 안정성 연구

박지나, 배재흠\*, 임호<sup>1</sup>  
 수원대학교 화학공학과, <sup>1</sup>일심정밀화학(주)  
 (jhbae@suwon.ac.kr\*)

### Stability Studies of Shampoo using Rheometer

Ji Na Park, Jae Heum Bae\*, Ho Lim<sup>1</sup>  
 Department of Chemical Engineering, The University of Suwon,  
<sup>1</sup>ILSHIM Fine Chemical Co., Ltd.  
 (jhbae@suwon.ac.kr\*)

#### 서론

유변학(rheology)은 물질의 흐름과 변형을 해석하는 학문이다. 유변학은 물질 자체가 나타내는 물리적 형상의 정량화에 중요하게 이용되며, 특히 에멀전 내부의 상태변화는 유변학적 물성의 변화로 나타나므로 레오미터를 활용한 유변학적 물성치의 정확한 측정과 해석은 에멀전 거동의 해석과 안정성 판단에 있어 필수적이라고 할 수 있다. 이러한 유변학적 물성치는 레오미터(rheometer)를 통해 측정 할 수 있으며, 이를 통해 에멀전의 안정성을 판단할 수 있다[1].

샴푸는 유화의 과정을 통해 제조되며 대부분의 화장품의 경우가 에멀전 형태이다. 에멀전은 적절한 액적의 크기와 안정을 돕는 첨가제가 요구되는데 이러한 첨가제를 계면활성제(유화제) 또는 안정제라 부르며 이는 액적 형성에 필요한 에너지를 낮추는 작용(계면장력의 저하)과 벌크상으로의 전환을 지연하는 작용을 한다. 에멀전은 안정성이 감소하면서 coalescence, creaming, flocculation, breaking 등의 현상이 발생하며 이러한 현상의 발생은 점도의 상승이나 하락과 같은 외부 변화로 나타난다. 이러한 현상으로부터 에멀전의 안정성을 높이기 위한 인자로는 낮은 계면장력, 강하고 탄성을 지닌 계면막, 전기 이중층 반발, 비교적 작은 분산상의 부피, 좁은 액적 크기의 분포, 높은 점도 등이 있으며 이를 위해 적절한 계면활성제의 첨가가 요구된다[2].

이에 본 연구에서는 다양한 음이온 계면활성제를 이용하여 샴푸를 배합하고, 유변 물성 측정기기인 rheometer를 활용하여 배합한 샴푸의 상 안정성을 평가하였다.

#### 실험

본 연구에서는 최근 환경친화적이고 피부자극이 없는 계면활성제로 관심 받고 있는 amide형 이온 계면활성제 N-methyl oleyl taurate(OTS, 일심정밀화학(주))를 이용하여 현재 샴푸의 주 계면활성제로 많이 사용되는 음이온 계면활성제를 대체한 샴푸를 배합하고 계면활성제가 제형의 안정성에 미치는 영향을 평가함으로써 OTS의 기존 계면활성제와의 대체 가능성을 연구하였다. 여기서, N-acyl taurate는 주원료 taurate(Leuna-Tenside社, Germany)와 Palm Oil에서 추출한 Natural Oleic acid를 지방산으로 반응몰비 1:1로 고정하고 축합 반응하여 얻은 물질이다. 비교 시험 계면활성제로 선정한 4종은 personal care cleaner에 많이 쓰이지만 생분해성이 떨어져 환경오염을 발생하고, 피부 자극을 유발하는 단점이 있는 sulfate-type 음이온 계면활성제 SLS(sodium lauryl sulfate, 미원

상사.), SLES(sodium lauryl ether sulfate, 미원상사), ALS(ammonium lauryl sulfate, 미원상사), ALES(ammonium lauryl ether sulfate, 미원상사)이다.

본 연구에서는 ALS와 ALES, SLS와 SLES를 이용하여 기본제형 샴푸를 배합하고, 동일한 제형에서 기존의 sulfate-type 계면활성제를 각각 OTS로 대체하여 샴푸를 배합하였다. 샴푸는 음이온, 비이온, 양쪽성 계면활성제 및 양이온성 고분자, 점증제, 킬레이트제, 컨디셔닝제 등을 첨가하여 가열과 함께 일정 속도를 유지하며 교반하여 배합 제조하였다.

제조한 샴푸의 안정성은 rheometer(Paar Physica, MCR300, Germany)를 이용하여 평가하였으며 rheometer의 fixture는 지름이 50 mm이고 기울기가 1°, 측정거리가 0.05 mm인 cone & plate를 사용하였다. 분석 동안의 온도는 Peltier 시스템을 이용하여 25°C로 일정하게 유지시켰다. 분석 조건은, 샴푸에 shear stress를  $10^{-1}$ ~ $10^3$  Pa까지 점차적으로 가하여 점도의 변화로부터 yield point(항복점)를 측정하여 구조 안정성을 평가하였고, 샴푸가 용기에 담겨 저장 상태에 있을 때 중력에 의해 받게 되는 shear rate 조건(0.01 1/s)하에서 점도변화를 시간에 따라 측정하여 저장 안정성을 평가하였다[3]. 또한 emulsion의 안정성과 관련있는 입자 크기와 입자 분포를 Laser Particle Size Analyzer(Malvern Instrument Ltd., Mastersizer Microplus, U.K)을 이용하여 분석하였다.

## 결과 및 토론

Fig. 1~4에 ALS와 ALES를 이용하여 제조한 기본제형 샴푸와 ALS, ALES를 각각 OTS로 전량 혹은 일부 대체하여 제조한 샴푸의 안정성 평가결과를 나타내었다. 기본제형 샴푸는 71.97 Pa에서 구조의 변형이 일어나는 yield point를 나타내었으며, 저장상태 조건에서 시간의 흐름에 따른 입자의 집합에 의한 점도가 상승하는 viscosity-curve를 나타내어 저장안정성이 좋지 않을 것으로 예상되었다. 반면에 ALES 4 wt%를 OTS 4 wt%로 동량 대체하여 제조한 샴푸는 yield point 측정결과 126.49 Pa로 기본제형 샴푸의 거의 두 배 높은 yield point를 나타내었고, OTS의 함량을 3.5 wt%, 3 wt%까지 감소하여 제조한 샴푸의 분석결과에서도 strain은 다소 증가하였지만 yield point는 변함없이 126.49 Pa로 나타나 OTS는 ALES보다 샴푸 내에서 좀 더 안정된 내부구조를 형성하며, 적은 양으로도 안정한 emulsion을 형성함을 알 수 있었다. 저장안정성 평가에서도 OTS 함량이 감소하자 점도가 감소하였지만 시간의 변화에 거의 직선의 viscosity-curve를 보이며 일정한 점도를 유지하여 OTS로 대체한 샴푸는 안정적인 구조를 형성하여 저장안정성 또한 우수한 것으로 생각되었다.

ALS 12 wt%를 OTS로 일부 대체한 샴푸는 Fig. 3, 4에서 볼 수 있듯이 yield point 측정 결과 OTS를 1.2 wt% 첨가(10% 대체)한 경우 86.89 Pa에서 yield point를 나타내었고 2.4 wt%를 첨가(20% 대체)한 경우도 같은 yield point를 나타냈다. 3.6 wt%, 4.8 wt% 첨가한 경우에는 strain은 더 감소하며 yield point는 104.81 Pa까지 상승한 결과가 나타났다. 실험을 통해 OTS의 대체함량이 증가할수록 즉, 샴푸에 OTS 첨가량이 증가할수록 shear stress에 대한 strain은 감소하고(외부 자극에 대한 유화상의 변형은 감소하고) yield point는 증가하는 것을 알 수 있었다. Viscosity-curve에서도 OTS의 함량에 상관없이 10%만 대체한 경우라도 안정된 점도를 유지하는 curve를 나타내어 저장안정성이 우수할 것으로 예상되었다. 이로써 OTS가 샴푸 내에서 안정적인 구조를 형성한다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

SLS와 SLES를 이용하여 제조한 샴푸는 같은 제형으로 제조하였으나 emulsion을 형성하지 못하고 바로 상분리가 발생하여, SLS와 SLES의 가용화능력이나 유화능력이 ALS, ALES, OTS보다 떨어진다는 것을 알 수 있었다. SLS와 SLES를 이용하여 샴푸를 제조한다면 더 많은 양의 계면활성제가 필요하게 되어 환경적인 측면이나 피부 자극성면에서 문

제가 제기되므로 더 이상 실험을 진행하지 않았다.

ALS, ALES, OTS를 이용하여 제조한 샴푸의 평균 입자 크기와 입자 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 샴푸에서의 입자는 크기가 작고, 균일한 크기로 이루어져 있으면, 에멀전 안정성을 증가시키고, 오염물로의 침투가 좋아 세정이 용이할 것으로 판단되어진다[4]. (a)에 나타낸 기본제형 샴푸의 평균입자 크기는  $0.17 \mu\text{m}$  이며, (b)에 나타낸 ALES를 OTS로 대체하여 제조한 샴푸의 평균입자 크기는  $0.15 \mu\text{m}$ 이다. 약간의 차이를 보였지만 ALES를 OTS로 대체한 경우, 좀 더 작은 입자를 형성함을 알 수 있었다.

(c)~(f)에 ALS의 일부를 OTS로 대체하여 제조한 샴푸의 평균 입자 크기와 입자 분포를 그래프로 나타내었다. OTS를 적은 양 대체한 경우 평균입자가 증가한 결과를 보였지만, 입자 분포에서는 오히려 더 균일한 결과를 나타내었다. 그리고 OTS의 대체 함량이 점점 증가하자 샴푸의 입자 크기는 점점 감소하는 경향을 보였다.

이와 같은 입도 분석을 통해 OTS는 샴푸 내에서 좀 더 작고 균일한 입자를 형성함을 알 수 있었고, 이러한 특성이 OTS를 적용한 샴푸의 안정성에 긍정적인 영향을 주었고, 세정력에도 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 박찬익 : "Rheology for cosmetic science and technology", 성균사, pp. 109-114(1997).
2. Shaw D. J. : "Introduction to colloid and surface chemistry", 4th ed., Butterworth Heinemann Ltd.(1992).
3. 량문정 : "유변물성 측정기술 : Cosmetics and pharmaceuticals", 제 16회 유변학 특별강좌, 한국유변학회, pp. 219-240(2004).
4. Lee D. Y. et al. : "Stabilization of chlorosulfonated polyethylene (CSM) rubber emulsion with surfactant mixture", *Elastomer*, **36**(4), pp. 246-254 (2001).

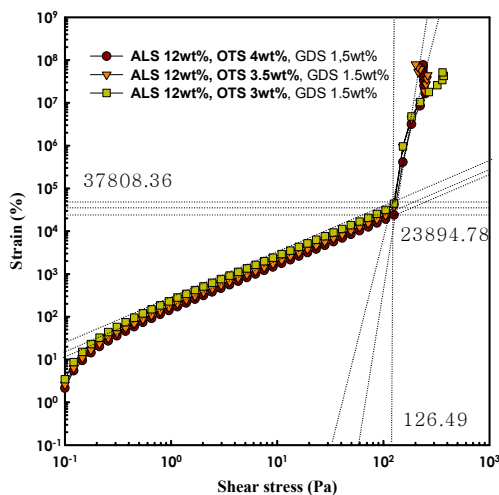


Fig 1. Yield point of shampoos that ALES is replaced with OTS

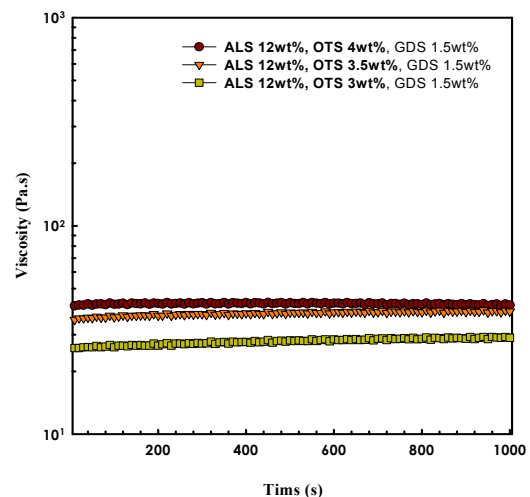


Fig 2. Viscosity-curve of shampoos that ALES is replaced with OTS

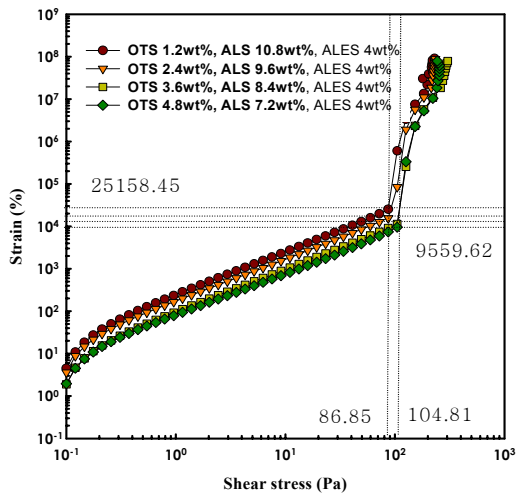


Fig 3. Yield point of shampoos that a portion of ALS is replaced with OTS

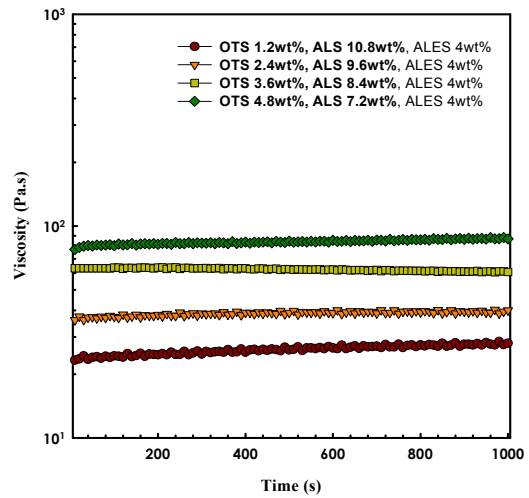
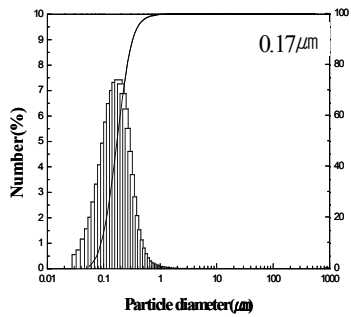
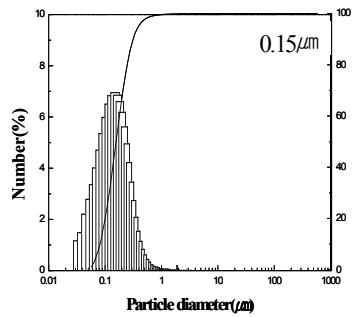


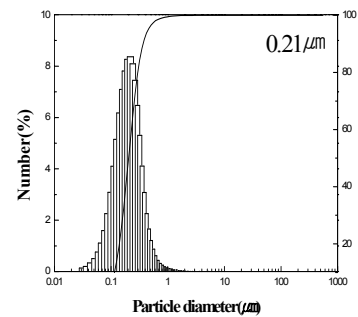
Fig 4. Viscosity-curve of shampoos a portion of ALS is replaced with OTS



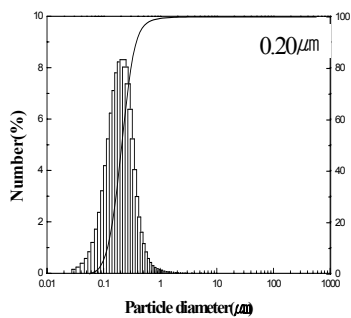
(a) ALS 12 wt%, ALES 4 wt%



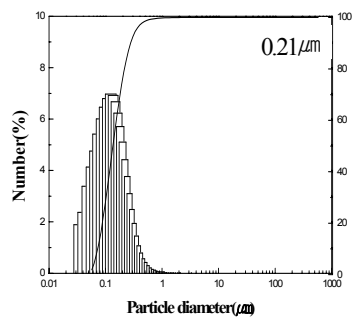
(b) ALS 12 wt%, OTS 4 wt



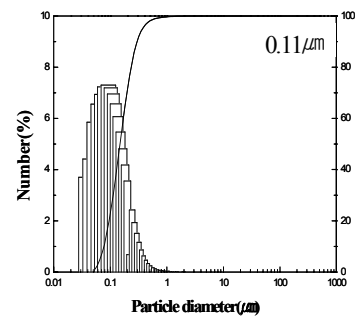
(c) ALS 7.4 wt%, OTS 1.2 wt%  
ALES 4 wt%



(d) ALS 7.4 wt%, OTS 2.4 wt%  
ALES 4 wt%



(e) ALS 7.4 wt%, OTS 3.6 wt%  
ALES 4 wt%



(f) ALS 7.4 wt%, OTS 4.8 wt%  
ALES 4 wt%

Figure 5. Droplet size distribution of shampoos.