

폴리올 농도를 변화시킨 계면활성제 혼합물의 유변학적 거동

조완구[†] · 김기선^{*}

[†]전주대학교 대체의학대학 기초의과학과

^{*}LG 생활건강기술원

(2009년 9월 30일 접수 ; 2009년 12월 3일 채택)

Rheological Behaviour of Surfactant Mixtures by Varying the Concentration of Polyols

Wan-Goo Cho[†] · Gee-Sun Kim^{*}

[†]*College of Alternative Medicine, Jeonju University, Hyoja-Dong, Wansan-Gu,
Jeonju, 560-759, Korea*

^{*}*Household & Health Care R&D Center, LG H&H Ltd, Jang-Dong, Yuseong-Gu,
Daejeon 305-343, Korea*

(Received September 30, 2009 ; Accepted December 3, 2009)

Abstract: We have investigated the effects of polyols and NaCl on the rheological behaviours of surfactant mixtures. Sodium lauryl ether sulfate (SLES), cocamidopropyl betaine (CAPB), disodium cocoamphodiacetate (DSCA), cocamide DEA (CDEA) and lauroyl/myristoyl DEA (LMDE) were used as surfactants. The polyols added into the surfactant mixture were 1,3-butylene glycol, propylene glycol, glycerin, sorbitol, dipropylene glycol, PEG 1500 and PEG 400. The addition of amphoteric surfactant to SLES aqueous solution lead to increase the height of foam and the viscosity of the system. The addition of nonionic surfactant, LMDE or CDEA to the SLES aqueous solution increased the viscosity and the effect of LMDE was better than that of CDEA. The effect of adding polyols and NaCl into the surfactant mixture aqueous solution lead to increase or decrease the viscosity of the systems depending on the concentration of NaCl and the kinds of polyols. These results can be explained through the salting in or salting out of surfactant of the systems.

Keywords : surfactant mixture, viscosity , polyol, salt, rheology

[†]주저자 (e-mail : wgcho@jj.ac.kr)

1. 서론

계면활성제는 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 식품, 페인트, 농약, 제지, 광업, 윤활유, 토목, 건축, 고무, 플라스틱, 석유채취 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다[1,2].

계면활성제는 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있으면서 수용액 등 용액에 분자상태로 분산 용해된 상태로 존재하다가 농도가 증가하거나 용액의 조건이 변경되면 미셀을 형성하거나 표면 및 계면에 흡착 배열하여 계면활성을 나타내게 된다. 그리고 경제적 및 기능적 측면에서 계면활성제의 응용성을 높이기 위해서 단일 계면활성제의 사용보다는 혼합적으로 계면활성제를 사용하게 되면 단일 계면활성제 사용의 경우에 비해 다양한 물성의 구현으로 응용 범위가 확대될 수 있다. 특히 다른 구조의 계면활성제를 혼합하였을 때 단독 계면활성제를 사용한 경우보다 계면활성이 증가하는 상승작용이 관찰됨에 따라 혼합계면활성제시스템에 대한 연구가 활발하게 시도되었다[3-5]. 특히 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 혼합시스템에서는 음이온계면활성제의 (-)전하와 양이온계면활성제의 (+)전하 사이에 강한 정전기적인 결합에 의해 1:1 복합물을 형성한다[6]. 예를 들면 음이온계면활성제인 1:1 복합d1:ecyl 계면활성제와 양이온계면활성제인 dodecyl pyridinium chloride로부터 형성된 복합물은 수용액상에서 침전이 형성된다[7, 8]. 따라서 일반적으로 다양한 인체용품에서는 음이온계면활성제와 비이온계면활성제의 혼합물이 기포의 조절, 세정 효과, 점도를 포함한 물리적 물성 조정 등의 목적으로 이용된다.

계면활성제 혼합물을 제품에 인체용품 등에 응용하는 경우 가장 우선되어야 할 것은 기포와 세정력 그리고 피부에서의 감촉 등을 들 수 있다. 그러나 이들 요소 이외에도 갖추어야 할 요소들로는 점도, 세정성, 안정성 등을 들 수 있는데 점도는 용기의 형태나 사용 목적에 맞게 적절하여야 하며 세정성은 잘 씻기고 잔유물이 없어야 하며 제품을 사용 중과 사용 후 사용감에서 뛰어나야 하며 제품의 안정성이 확보되어야 한다[9].

일반적으로 샴푸, 샤워 젤 등 인체용품에서는 1차 계면활성제로 세정 역할을 하는 alkyl

sulfate, alkyl ether sulfate, sulfonate, taurate sulfosuccinate, sarcosinate, glutamate, isethionate 등 주로 음이온 계면활성제를 주 base로 사용하고 2차 계면활성제로서 1차 계면활성제의 거품상승 및 처방의 자극을 줄이는 역할을 하는 것으로 대표적으로 양쪽성 계면활성제인 cocamidopropyl betaine이 사용된다. 또한 기포 증진제로서 alkanolamide 등을 사용한다.

화장품을 포함한 인체 용품에서의 다양한 계면활성제의 혼합물에서의 폴리올 사용은 보습제의 기능 이외에도 점도를 조절할 목적으로 다양하게 사용되고 있으며 폴리올은 계면활성제에 의해 생성되는 액정에 큰 영향을 미친다[10-13].

본 연구는 음이온계면활성제에 양쪽성 계면활성제와 폴리올, 비이온 계면활성제, 그리고 무기염 첨가에 따른 점도 및 기포의 영향에 관하여 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

음이온 계면활성제로 sodium lauryl ether sulfate(SLES)를, 양쪽성 계면활성제로 cocamidopropyl betaine, disodium cocoamphodiacetate를, 비이온 계면활성제로 cocamide DEA, lauroyl/myristoyl DEA를, 폴리올은 1,3-BG, propylene glycol, glycerin, sorbitol, dipropylene glycol, PEG-400, PEG-1500을 사용하였으며 염류는 NaCl, 정제수는 1차 RO를 3회 통과시킨 물을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

기포도 측정은 Ross-Miles Test 방법으로 실시하였다[14]. 기포측정을 위한 실린더는 직경이 4.89 ± 0.01 cm인 것을 사용하였다. 모든 시험은 60 ± 0.5 °C에서 실시하였으며 모든 실험은 6회 반복 후 평균값을 택하였다.

실험품 제조는 음이온계면활성제의 수용액에 양쪽이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제를 각각 함량별로 첨가하여 70 °C로 가열하고 30 °C까지 냉각하여 제조하였으며 각각의 시료에 대해 기포도 및 점도를 측정하였다. 점

Table 1. Materials for Experiments.

Chemical name (abbreviation)	Trade name	Company
Sodium lauryl ether sulfate (SLES)	ES100	LG H&H (Korea)
Cocamidopropyl betaine (CAPB)	Sunbet C	Sunjin Chem. (Korea)
Disodium cocoamphodiacetate(DSCA)	Miconol C2M	Miwon (Korea)
Cocamide DEA (CDEA)	HISOL CDE	Taidong C&S (Korea)
Lauroyl/myristoyl DEA (LMDE)	HISOL LMDE	Taidong C&S (Korea)
Propylene glycol (PG)	PG	Dow(USA)
1,3-Butylene glycol (1,3 BG)	1,3 BG	Daicel(Japan)
Glycerin (Gly)	980P	LG H&H(Korea)
Sorbitol (Sor)	Sorbitol	LG H&H(Korea)
Dipropylene glycol (DPG)	DPG FC	Asahi Glass(Japan)
PEG 400	PEG 400	Hoechst(Germany)
PEG 1500	PEG 1500	Hoechst(Germany)
NaCl	NaCl	Sigma-Aldrich (USA)

도 측정을 위하여 Brookfield 점도계인 DV-E Viscometer(Brookfield, USA)를 사용하였다.

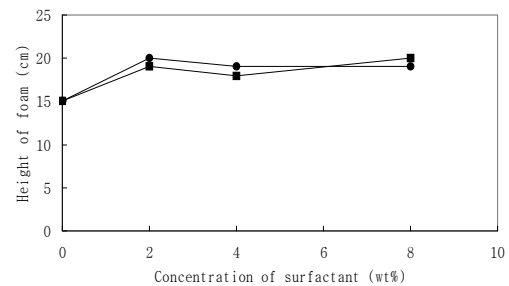
3. 결과 및 고찰

3.1 음이온 계면활성제와 양쪽이온 및 비이온 계면활성제가 기포도에 미치는 영향

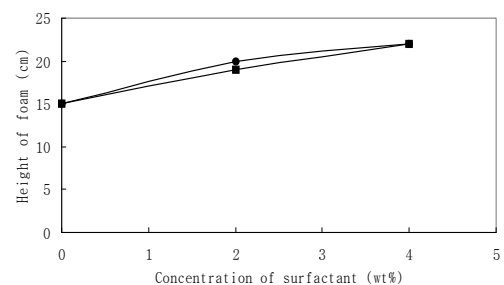
기포도는 SLES 11.2 wt%에 양쪽이온 계면활성제 CAPB와 DSCA를 각각 2.0 wt%, 4.0 wt%, 8.0 wt% 첨가한 경우와 기포 증진제인 비이온 계면활성제인 CDEA와 LMDE를 2.0 wt%, 4.0 wt% 농도로 그 함량을 증가시켜 기포도를 관찰하였다. 이때 잔량은 이온교환수를 첨가하여 전체 중량을 100 g으로 하였다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 양쪽이온 계면활성제와 기포 증진제인 비이온 계면활성제의 첨가 시 모두 기포도에서 약간의 상승효과를 보였다.

3.2 음이온 및 양쪽성 계면활성제 혼합물에 비이온 계면활성제의 점도에 미치는 영향

음이온계면활성제에 비이온 계면활성제를 혼합하였을 경우, 점도 거동을 관찰하고자 SLES 11.2 wt%에 CAPB 3.0 wt%와 LMDE와 CDEA를 각각 1.0, 2.0 wt% 첨가하고 잔량은 이온교환수를 첨가하여 전체를 100.0 g으로 한 후 점도를 측정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 점도의 변화는 비이온 계면활성제를 첨가 시 큰 폭의 증가를 보였고 동량 첨가 시



(a)



(b)

Fig. 1. Height of foam against surfactant concentration adding into surfactant mixture. (a) ■, CAPB; ◆, DSCA, (b) ■, CDEA; ◆, LMDE.

LMDE가 CDEA보다 점도 상승력이 컸으며 일정 함량 이상에서는 크림 형성의 점도 높은 겔을 형성하였다. 따라서 샴푸 및 샤워 젤의

점도 상승은 기포 증진제로 사용되어지는 비이온 계면활성제가 점도 상승에 일정한 역할을 하였으며 기포도의 증가도 보였다. 그러나 LMDE의 경우는 일정 함량 이상에서는 용해도의 문제로 계를 현탁화하는 현상을 보였다.

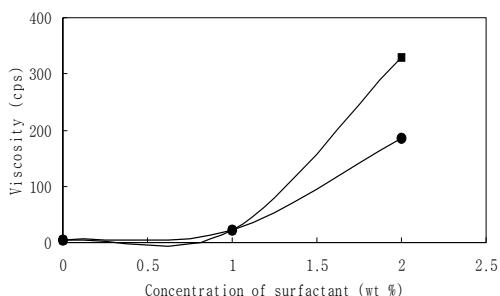


Fig. 2. Viscosity against concentration of surfactant adding into the surfactant mixture. ■, LMDE; ●, CDEA.

3.3. 계면활성제 혼합물에 Salt 첨가에 따른 점도 변화

NaCl이 점도에 미치는 영향을 평가하고자 SLES 11.2 wt%, CAPB 4.0 wt%, CDEA 4.0 wt%에 NaCl의 농도를 각각 0.5~4.0 wt% 첨가하고 이온교환수를 첨가하여 전체를 100.0 g으로 하였다. Fig. 3을 보면 NaCl의 함량 증가에 따라 점도가 상승함을 확인할 수 있었다. 그리고 점도를 올릴 수 있는 적정 NaCl의 함량은 본 실험계에서는 1.0~2.0 wt%가 최대의 점도 상승효과를 보였으며 그 이상의 농도에서는 오히려 점도가 떨어지는 현상을 보였다.

계면활성제 혼합물에 대한 점도의 영향은 크게 두 가지 요소에 의해 지배를 받는다. 이는 계면활성제 마이셀 입자에 대한 수화 정도와 정전기적인 점도 효과로 나누며 Joshi 등의 SLS와 C₁₂EO₁₂ 또는 SLS와 C₁₂EO₅의 결과와도 유사한 양상을 보였다[16]. 그러나 계면활성제의 농도가 마이셀 형성 농도인 CMC(critical micelle concentration)을 크게 상회하는 경우 마이셀의 구조의 변화에 따른 점도 상승효과를 기대할 수 있으며 이는 각각의 계면활성제의 특성에 따라 많은 차이를 보인다[16-19].

3.4. 계면활성제 혼합물에 폴리올 첨가에 따른 점도 변화

계면활성제 혼합물에 폴리올 첨가에 따른 점도 변화를 관찰하고자 SLES 11.2 wt%에 CAPB 3.0 wt%, CDEA 3.0 wt%을 첨가하고 폴리올류를 농도별로 첨가한 후 잔량은 이온교환수를 첨가하여 전체를 100.0 g으로 하였다. 각 폴리올의 농도 변화에 따른 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 본 계에서는 sorbitol, glycerin, PEG-1500에서 점도의 상승을 보였고 그 외의 polyol에서는 함량 증가 시 오히려 점도 하락을 보였다. 그리고 PEG-1500의 경우는 낮은 농도 첨가 시에는 점도를 상승시켰으나 농도가 높아지면 점도가 떨어지는 현상을 보였다.

일반적으로 계면활성제는 농도가 증가함에 따라 헥사고달, 큐빅 등 계면활성제의 종류 즉 HLB 또는 농도에 따라 다양한 구조체를 형성함이 알려져 있다. Kunieda 등은 에멀전 계에 폴리올을 첨가하면 구조체의 안정성이나 점탄성이 감소함을 보고하였다[20]. 이는 폴리올에 의한 계면활성제의 헥사고달의 구조를 불안정화하는 것으로 설명하였다. 또한 Alam 등은 큐빅상의 구조도 불안정화하여 점성이 감소함을 보고하였다[21]. 그러나 Iwanaga 등은 폴리올 첨가에 따른 폴리올의 계면활성제 주변에의 침투 정도에 기여함에 따라 점도의 변화가 유발됨을 보고하였다[10]. 결과적으로 폴리올의 종류에 따라서 계면활성제의 salting-in과 salting-out 등에 따라 점도에 영향을 주는 것으로 설명하고 있다. 본 실험에서도 NaCl과 폴리올의 농도와 종류에 따라 점도에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

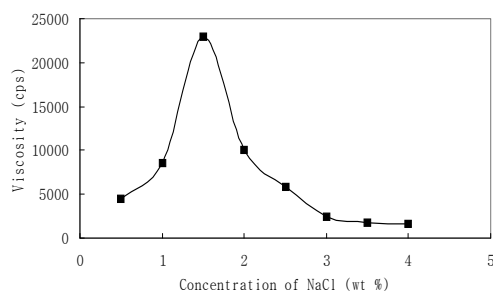


Fig. 3. Viscosity against concentration NaCl adding into the surfactant mixture.

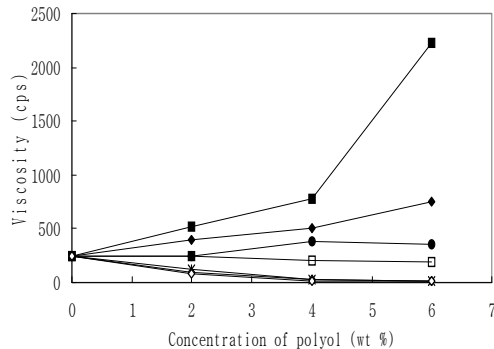


Fig. 4. Viscosity against concentration of polyol adding into the surfactant mixture. ■, Solbitol; ◆, Glycerin; ●, PEG 1500; ○, 1,3, BG; □, DPG; ×, PEG 400.

4. 결론

위의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SLES에 양쪽이온 계면활성제를 첨가할 때 기포는 의미 있는 차이를 나타낼 정도로 뚜렷한 기포 증진 효과를 보였다.
2. 기포 증진제로 사용되는 비이온 계면활성제인 CDEA나 LMDE의 경우는 점도 상승 측면에서 의미 있는 결과를 나타냈고 일정한 함량 이상이 첨가될 때는 겔의 형태를 벗어난 크림상의 제형을 나타냈다. 그리고 동량 사용 시 LMDE가 CDEA보다 점도 상승률이 높았으나 일정 농도 이상 첨가 시 제형이 불투명해지는 현상을 관찰 할 수 있었다.
3. Salt가 계에 미치는 영향은 함량이 증가할수록 점도가 증가하다가 다시 낮아지는 경향을 나타냈다.
4. 폴리올의 영향은 sorbitol, glycerin, PEG-1500에서 점도 상승을 보였으며 solbitol의 경우 높은 점도 상승을 보였다. PEG-1500의 경우는 함량 상승에 따라 점도 상승의 변곡점을 보였다. 또한 1,3-BG, PG, DPG, PEG-400에서는 모두 점도의 하락을 나타냈다.

참고문헌

1. W. G. Cho, K. Y. Kyung and S. M. Yu, Stability of Paeoniflorin used as Anti-wrinkle Agents in Emulsions, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 191 (2009).
2. K. H. Lim, Biosurfactants: Their Structures, Properties, and Applications, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **13(2)**, 1 (1996).
3. J. F. Scamehorn, (Ed.), Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
4. P. M. Holland, and D. M. Rubingh, Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 501. American Chemical Society, Washington, DC (1992).
5. A. Khan, and E. Marques, Catanionic Surfactants, In Specialist Surfactants, Robb, I.D.(Ed.), Blackies Academic and Professional, London, 37-80 (1997).
6. M. Abe, and J. F. Scamehorn, Mixed Surfactant Systems, 2nd ed., Surfactant Science Series Vol. 124, Marcel Dekker, New York, NY (2004).
7. K. L. Stellner, J. C. Amante, and J. H. Harwell, Precipitation Phenomenon in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants in Aqueous Solutions, *J. Colloid Interface. Sci.*, **123(1)**, 186-200(1988).
8. J. C. Amante, J. F. Scamehorn, and J. H. Harwell, Precipitation of Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **144(1)**, 243 (1991).
9. Y. S. Kang, K. Y. Kyung, M. J. Rang, D. H. Bae, Y. G. Lee, W. G. Cho, S. G. Choi and S. G. Han, Cosmetics and Household Product Science, Shin Kwang Press, vol. 2, p. 168 (2008).
10. T. Iwanaga, M. Suzuki and H. Kunieda, Effect of Added Salts or Polyols on the Liquid Crystalline Structures of

- Polyoxyethylene-type Nonionic Surfactants, *Langmuir*, **14**, 5775 (1998).
11. K. Aramaki, U. Olsson, Y. Yamaguchi and K. Kunieda, Effect of Water-soluble Alcohols on Surfactant Aggregation in the C₁₂EO₈ System, *Langmuir*, **15**, 6226 (1999).
 12. K. Shigeta, U. Olsson and H. Kunieda, Glycerol Effects on the Formation and Rheology of Cubic Phase and Related Gel Emulsion, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 93 (2001).
 13. R. Ivanova, B. Lindman and P. Alexandridis, Effect of Pharmaceutically Acceptable Glycols on the Stability of the Liquid Crystalline Gels Formed by Poloxamer 407 in Water, *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 226 (2002).
 14. American Society for Testing and Materials, Method D1173-53, Philadelphia, (1953).
 15. T. Joshi, J. Mata and P. Bahadur, Micellization and Interaction of Anionic and Nonionic Mixed Surfactant Systems in Water, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **260**, 209 (2005).
 16. D. Varade, T. Joshi, V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. A. Hassan and P. Bahadur, Micellar Behavior of Mixtures of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyldimethylamine Oxide in Aqueous Solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **259**, 103 (2005).
 17. A. M. Howe and A. R. Pitt, Rheology and Stability of Oil-in-water Nanoemulsions Stabilised by Anionic Surfactant and Gelatin, *Adv. Colloid and Interface. Sci.*, **144**, 24 (2008).
 18. N. Bouguerra, M. M. Jebaria, R. Gomatia and A. Gharbia, Surfactant Self-Assembly in Alcohol-rich Solutions, *Physica B*, **367**, 124 (2005).
 19. A.-L. Kjoniksen and A. Laukkane, Anomalous Turbidity, Dynamical, and Rheological Properties in Aqueous Mixtures of a Thermoresponsive PVCL-g-C₁₁EO₄₂ Copolymer and an Anionic Surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **316**, 159 (2008).
 20. H. Kunieda, M. Tanimoto, K. Shigeta and C. Rodriguez, Highly Concentrated Cubic-Phase Emulsions: Basic Study on D-Phase Emulsification using Isotropic Gels, *J. Oleo Sci.*, **50**, 633 (2001).
 21. M. M. Alam, L. K. Shrestha and K. Aramaki, Glycerol Effects on the Formation and Rheology of Cubic Phase and Related Gel Emulsion, *J. Colloid Interface. Sci.*, **329**, 366 (2009).