

유화장치의 최적조건 과 영향

92. 10.

(주) 럭키 화장품연구소
선임연구원 : 남 상 인

목 차

1. 유화의 개념
2. 유화기술
3. 최근유화장치
4. 기계적 최적 유화조건의 설정
5. 유화장치의 SCALE UP 의 유의점
6. 결언

1. 유화의 개념

1-1. 유화 (Emulsion)

- ① 유화란 서로 용해되지 않는 2종의 액체, 예를들면 물과오일의 한쪽이 연속상(분산매)이 되고 다른 한쪽이 미세한 다수의 액적(분산질)으로 연속상에 분산되어 유지되고 있는 계를 말한다.
- ② 유화는 계면 자유에너지가 증대되어있어, 열역학적으로 불안정한계이다.
- ③ 물과오일이 상호 용해성이 없는 이유는 서로의 분자간에 응집에너지의 차이 즉, 계면장력이 있기 때문이다.

1-2. 일반적 2相系の 명칭

연속상 (분산매)	분산상 (분산질)	系
Gas	Solid	Smoke
Gas	Liquid	Aersol
Liquid	Gas	Foam
Liquid	Solid	Dispersion
Liquid	Liquid	Emulsion
Solid	Gas	Foam

1-3. 이용분야 : 화장품, 의약품, 식품, 접착제, 도료, 플라스틱공업등

1-4. 유화의 생성조건

- ① 유상, 수상의 종류와 비율
- ② 유화제의 종류와 량
- ③ 유화방법
 - a. 유화제의 첨가방법
 - b. 유화온도
 - c. 교반(혼합)조건

④ 냉각방법

1-5. 유화의 형태

O/W 형 , W/O 형 , W/O/W 형 , O/W/O 형 , Micro Emulsion

2. 유화기술

유화의 제조에는 계면활성제의 계면화학적능력과 Homo Mixer 등의 기계적인 힘으로 유화시키는 방법이 있다.

유화의 제조법에 관계된 분류방법은 "Becher"에 의해 계면활성제의 첨가방법에 따라 분류하였다.

I. 화학적방법 (유화제사용, 미세입경 제조가능)

- | | | |
|---------------------|--|-------------------------------|
| 1. Agent in Oil 法 | | a. 반전유화법
(라멜라 액정형성) |
| 2. Agent in Water 法 | | b. HLB-온도유화법
(전상 온도유화법PIT) |
| 3. Soap 생성법 | | c. 계면활성제 (D) 相유화법 |
| 4. 상호첨가법 | | d. Gel 유화법
(아미노산, 염첨가) |
| 5. 기타 | | |
-

II. 물리적방법 (연속제조가능, 대량생산)

1. Homogenizer
2. Colloidal Mill
3. Botator
4. Zet Flow Mixer
5. 기타

3. 최근유화장치

* Batch식 유화장치

① 혼합교반기 : Propella, Paddle, 앙카Mixer, Disper Mixer

② 고압 전단력의 교반기 : Homo Mixer, Ultra Mixer

Colloid Mill

* 연속식 유화장치

Pipe Line Mixer, Folw Zet Mixer, Homogenizer

1) PROPELLA 교반기

유화제의 종류와 농도에 의해 유화
되지만 Fine한 유화를 얻기 어렵다.

저점도용으로 사용폭이 좁다.

Baffle Plate는 탱크 내경의 1/18

정도가 적당하다.

2) PADDLE MIXER

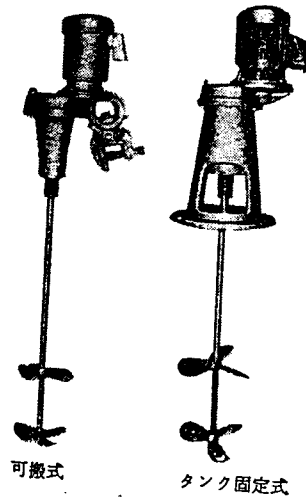
Propella 교반기보다 높은 점도의 액체에 사용되었으나 최근에는
고점도 Homo Mixer 같이 사용된다.

3) 앙카형 MIXER (Aging Mixer)

점도가 높아도 혼합교반을 하기위해, 냉각과정에서 유성성분이
응고하는 것에 의해 점도가 높아지는 유화물을 제조하는 유화기에
필수 불가결한 교반형식이다.

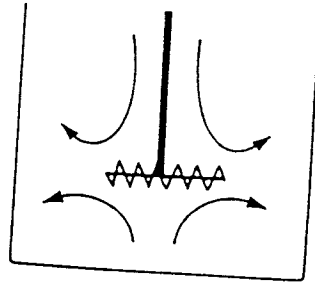
탱크자켓의 냉각수 때문에 탱크내벽에 응고되기 때문에, 교반하는
효율보다 잘 냉각하는 목적으로 테프론에 Scraper를 사용한다.

보통 Homo 등의 교반기와 같이 사용되는 예가 많다.

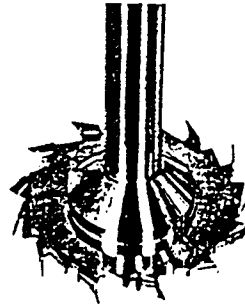


4) DISPER MIXER

Carbopol, CMC, Gum 등이 점증제를 함유하는 제품이 증가하고 있으며 이러한 점증제를 효율적으로 분산시키기 위해 사용한다. 분체를 액체에 분산시키기에 적당하고 저항판을 설치하여, 생기는渦를 파괴하고 상하교류를 생기게 하여 교반효과를 높여준다.

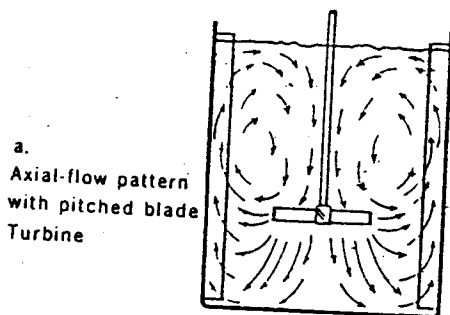
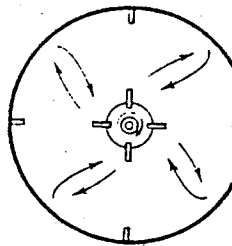


Convection in vessel

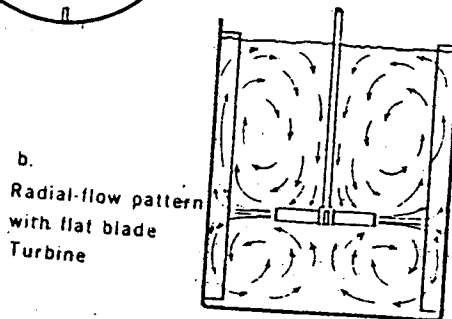


5) TURBIN TYPE MIXER

- o. 원심력을 이용하여 회전에 의한 유체를 용기벽면에 충돌되게 교반시키는 것으로 단순한 혼합에 사용된다.
- o. 날개직경은 탱크의 0.3 ~ 0.5 정도, 회전수는 900~1,800 rpm



a. Axial-flow pattern with pitched blade Turbine



b. Radial-flow pattern with flat blade Turbine

Blade pitch can determine the flow pattern of a turbine impeller.

6) 진공유화기 (Homo Mixer)

① 저점도용 Homa Mixer

회전자와 고정자의 좁은간격 약 0.5m/m 사이를 유체가 강제적으로 통과하여 상부로 토출될 때 강력한 전단력, 충격, 활류에 의해 교반되어지고 Propella 등과는 다른, Fine한 유화물을 얻을 수있다. 미세한 입자가 안정도의 향상에 기여하나 최근 유화제의 경우, 피부 자극성 때문에 유화제를 줄이고 있는 추세라 유화제의 경우 계면장력을 낮추어 쉽게 섞이게하나 계면장력이 아주낮지 않아도 기계적인 힘(전단, 충돌, 활류)에 의해 가능하다. 이 기계적인 힘을 주기 위해 Homa Mixer 를 대부분 사용하고 있다.

② 고점도용 Homa Mixer

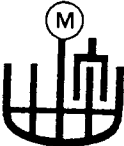
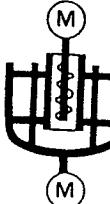
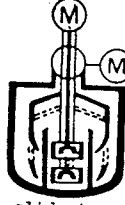


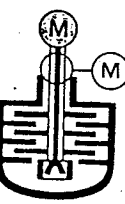
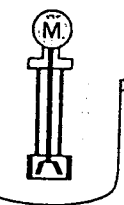

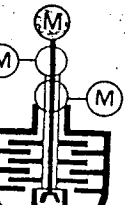
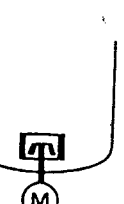
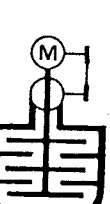
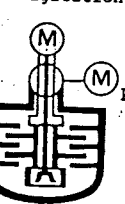
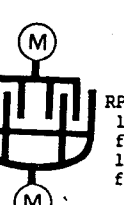
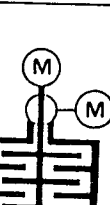
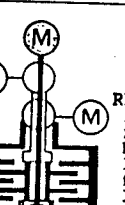
저점도의 경우 7,000 cps~8,000 cps 까지의 제품에 사용할 수있으나 최근 4000 cps 점도이상에서 토출량의 감소때문에 고점도용 Homa Mixer를 사용한다. 또한 최근 유화물의 안정성과 사용감을 좋게하기 위해 점증제를 많이 사용한다. 따라서 유화시 고온으로 가열하여도 상대적으로 점도가 떨어지지 않기 때문에 고점도의 사용이 더욱 많아졌다.

7) ULTRA MIXER (초 고전단 Mixer)

최근 표준 Homa Mixer(생산용 최고3500rpm)와 Disper Mixer를 초고속 회전교반기(생산용 최고10,000rpm)으로 개량하여 Ultra Mixer의 사용이 증가되고 있다. 위 부분으로 흡입하여 측면으로 나오는 방식으로 위 회전축이 3중 아래고정축이 2중의 톱날을 갖고있어 그사이로 통과하여 강력한 전단력을 줄 수있다. 표준 Homa Mixer에 비해 5~10배의 전단력으로 약 100,000 cps 점도의 제품도 충분히 혼합할 수있다. 고속전단력을 필요로 하는 이유는 에멀전 및 서스펜션 입자를 미세화하여 안정성을 증대시킬 수있다.


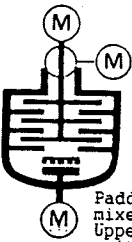
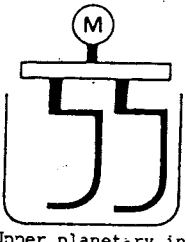

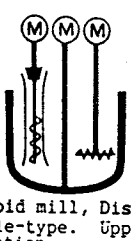
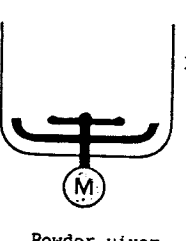
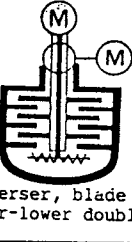
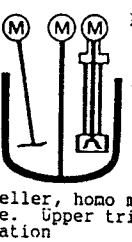
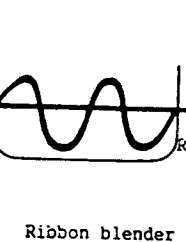
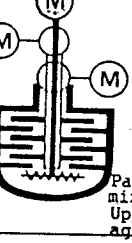

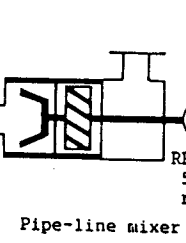


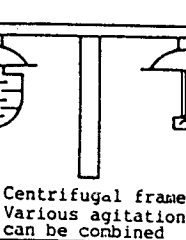
Shape of Rotary Vanes and Rotating Speeds

The optimum shape of the rotary vane and rotating speed suitable to the product you purchased will be selected. The figures below show some examples:

<p>1.</p>  <p>Standard RPM: 30-90 rpm</p> <p>Upper-blade Type</p>	<p>6.</p>  <p>RPM: 75-450 rpm for helical vane 15-90 rpm for blade</p> <p>Blade for low area, helical vane for upper area</p>	<p>11.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 10-100 rpm for blade</p> <p>Vertical-slide-type homo mixer Upper-double-agitation</p>
<p>2.</p>  <p>RPM: 30-90 rpm</p> <p>Upper-blade Type</p>	<p>7.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 15-90 rpm for blade</p> <p>Blade for lower, homo mixer for upper area</p>	<p>12.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 10-100 rpm for blade</p> <p>Homo, blade-type. Upper-double-agitation</p>
<p>3.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm</p> <p>Upper homo mixer (or disperser)</p>	<p>8.</p>  <p>RPM: 10-100 rpm for blade 500-3600 rpm for homo mixer</p> <p>Homo mixer for lower area, blade for upper area</p>	<p>13.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade</p> <p>Paddle, homo, blade type. Upper-triple-agitation</p>
<p>4.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm</p> <p>Lower homo mixer (or ultra-mixer)</p>	<p>9.</p>  <p>RPM: 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade</p> <p>Interlocking double-agitation. Paddle, blade</p>	<p>14.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 10-100 rpm for blade</p> <p>Upper-double, stay-bolt-type homo mixer</p>
<p>5.</p>  <p>RPM: 10-100 rpm for upper 15-90 rpm for lower</p> <p>Blade for lower area, finger- shaped paddle for upper area</p>	<p>10.</p>  <p>RPM: 10-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade</p> <p>Paddle Type. Upper-double- agitation</p>	<p>15.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade</p> <p>Paddle, stay-bolt homo mixer, blade type. Upper-triple-agitation</p>

An automatic scraping mechanism can be mounted to the agitation vanes given above. Other models which allow an independent use of high-speed homo mixer, dispersion mixer, helical vane, propeller, etc. are also available. In these models, the rotating speed can be set as desired.

- (M) High-speed mixer
- (M) Paddle mixer
- (M) Scraping agitation

<p>16.</p>  <p>RPM: 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade 500-3600 rpm for blade</p> <p>Upper-interlocking paddle, homo, blade type. Upper-lower triple agitation</p>	<p>21.</p>  <p>RPM: 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade 500-3600 rpm for ultra-mixer</p> <p>Paddle, ultra-mixer, blade type. Upper-lower triple agitation</p>	<p>26.</p>  <p>RPM: Revolution 5-60 rpm Rotation 10-120 rpm</p> <p>Upper planetary interlocking agitation</p>
<p>17.</p>  <p>RPM: 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade 500-3600 rpm for homo mixer</p> <p>Paddle, homo mixer, blade type. Upper-lower triple agitation</p>	<p>22.</p>  <p>RPM: 360-1440 rpm for dispersion mixer 500-3600 rpm for colloid mill 10-100 rpm for blade</p> <p>Colloid mill, Dispersion mixer, paddle-type. Upper triple agitation</p>	<p>27.</p>  <p>RPM: 300-2500 rpm</p> <p>Powder mixer</p>
<p>18.</p>  <p>RPM: 360-1440 rpm for dispenser 10-100 rpm for blade</p> <p>Dispenser, blade type. Upper-lower double agitation</p>	<p>23.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 100-400 rpm for propeller 10-100 rpm for blade</p> <p>Propeller, homo mixer, blade. Upper tripple agitation</p>	<p>28.</p>  <p>RPM: 20-120 rpm</p> <p>Ribbon blender</p>
<p>19.</p>  <p>RPM: 360-1440 rpm for dispenser bar 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade</p> <p>Paddle, Dispersion mixer, paddle-type. Upper triple agitation</p>	<p>24.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm for homo mixer 360-1440 rpm for dispersion mixer 10-100 rpm for blade</p> <p>Dispersion mixer, homo mixer, blade type. Upper tripple agitation</p>	<p>29.</p>  <p>RPM: 500-3600 rpm</p> <p>Pipe-line mixer</p>
<p>20.</p>  <p>RPM: 15-90 rpm for paddle 10-100 rpm for blade 360-1440 rpm for dispersion mixer</p> <p>Paddle, Dispersion mixer, paddle-type. Upper-lower triple agitation</p>	<p>25.</p>  <p>RPM: Revolution 5-60 rpm Rotation 10-120 rpm</p> <p>Upper planetary interlocking agitation</p>	<p>30.</p>  <p>Centrifugal frame Various agitation vanes can be combined</p>

Above rotating speeds are for the standard specifications, and we are ready for the manufacture of homo and dispersion mixer, and ultra-mixer of rotating speeds up to maximum 1000 rpm.

8) HOMOGENIZER

1) 특징

APV 고린 Homogenizer는 프랑스의 고린이 우유를 장기간 보존하기 위해 유지방구의 미립화, 균질화등의 목적으로 개발된 장치였다. 고압(140~700기압)으로 분산상 입자를 0.1~0.2 μ m의 초미세화가 가능하며 계면활성제의 양도 줄일 수있다. 더우기 액상/액상 뿐만 아니라 고상/액분산, 세포막파괴, 섬유질의 분해등의 분야에도 널리 사용될 수있다.

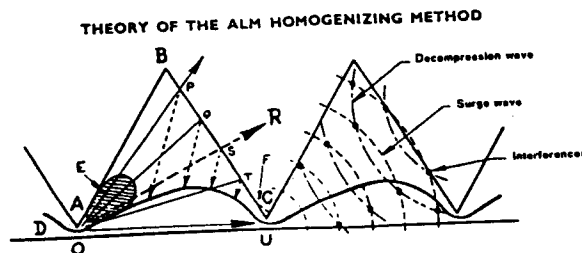
2) 구조와 원리

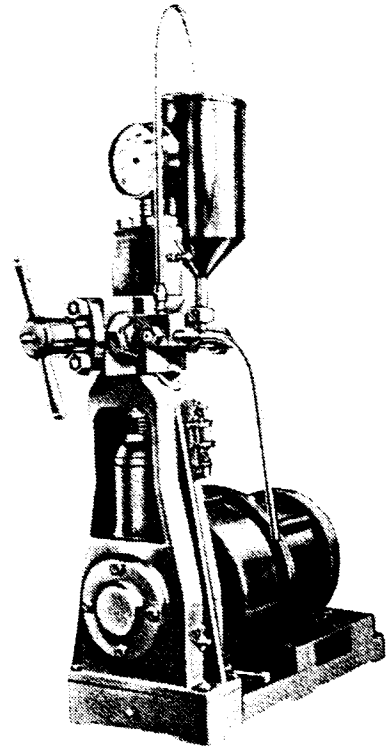
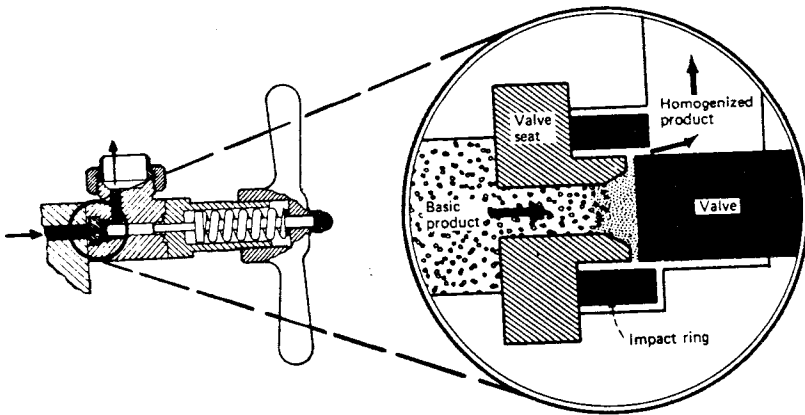
펌프에 의해 가압된 제품은 밸브와 밸브Seat의 유력을 통과하며 통과시 유속을 200 기압시 초속150m이 달하여 제품이 밸브와 Seat를 지나 Impact Ring에 도달하는 시간은 50/100초 정도이며 유효에너지 밀도는 600~800kw/cm²에 달한다. 이 밸브 Seat에 달하는 고에너지가 분산상을 파열시켜 유화, 분산을 일으키는 것이다.

3) 용도

- o. 식품 : Milk, 아이스크림등의 제조, 콜라, 두유, 주스, 커피, 향료분산등
- o. 제약업계 : 크림연고, 비타민제, 로션등의 유화제품, 리포솜제조
- o. 화학공업계 : Wax, 유화중합, ABS수지 에멀전, 사진필름에멀전등.

ALM형은 100~200kg/cm²의 압력으로 스쿠루의 산을 통과하는 일의 의해 전단력과 충돌로써 입자가 미세하게 분산된다.





ゴーリンホモジナイザー

9) 練合機 (중형 프라네타리 Mixer)

2개의 날개가 프라네타리 운동에 의해 혼합된다. 이형식은 과거에 의약품 메이커에 많이사용, 유화되는 기계와 바세린 기계에 각자 특유의 주약을 첨가하여 골고루 섞은 연고를 제조하였다. 화장품업계에서는 초고점도 (100,000 cps이상) 의 유화제품에 날개와 탱크, 날개간의 Clearance (2m/m)로 개량하여 세안 폼크린싱등을 제조하였다.

즉, 일정온도 아래 급격히 경화되면 일반교반 믹서로써는 깨끗한 Pearl이 나오지 않기 때문이다.

10) COLLOID MILL

고정판과 고속 Rotar 사이의 좁은간격 (Clearance=0.25m/m)내용물을 통과시켜 강한 Shear를 받도록 되어있다.

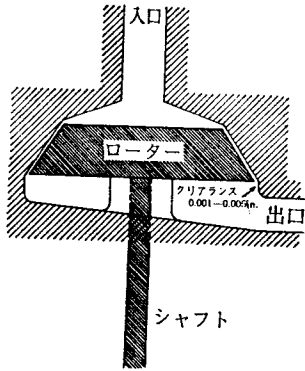
회전수는 10,000~20,000rpm으로 회전시 온도가 상승하기 때문에 냉각 장치를 부착해야 한다.

용도 : 도료, 안료의 분산처리시

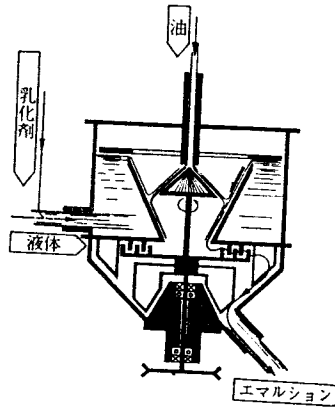
11) FLOW ZET NIMER : 연속식 유화장치

12) PIPE LINE MIXER

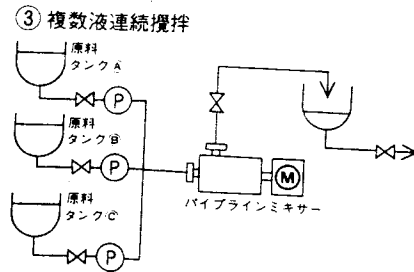
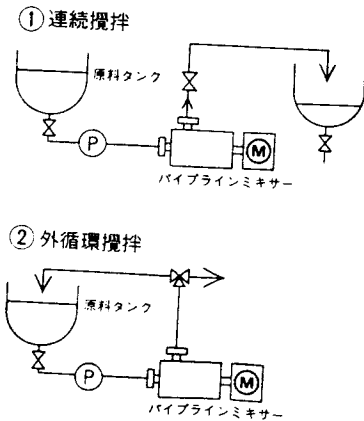
연속식 유화장치로써, Pipe중에 Homo Mixer를 설치한 형식으로 저 전단력 부터 고 전단력까지 여러종류가 있다. Batch식과 연속식을 비교하여 보면 화장품의 경우 소량 다품목으로 대부분 Batch식 이지만 향후 소량생산을 위한 연속식 유화가 검토 중에 있다.



Colloid Mill



Flow Zet Mixer



Pipe Line Mixer

13) Ultrasonic Homogenizer

초음파 발전기에서 발생한 고주파 전기진동 Energy가 진동기 내부의 진동자에 전달되어 진동기 내부를 교란시킨다.
단시간에 유화가 가능하며 미세한 입자로 안정성을 높게 할 수 있다.

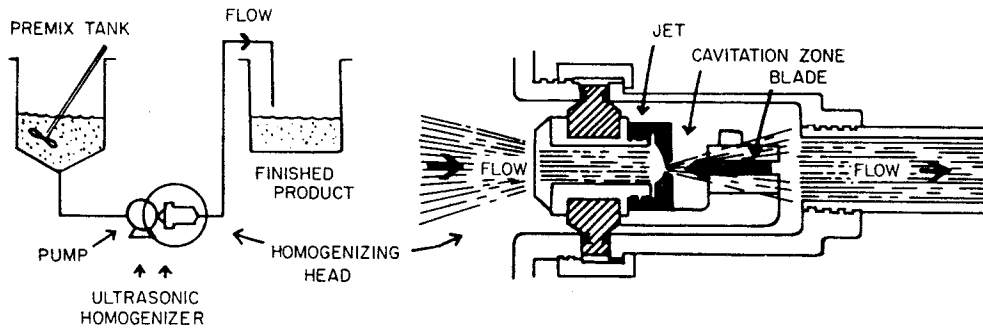


Fig. 56. Principle of operation of an ultrasonic homogenizer (Courtesy Sonic Corp.).

14) Microfluidizer

Chamber내의 원료를 두곳으로 나누어 흐르게하여 MAX 1,000kg/cm²의 초고압으로 미세관내를 통과시키는 것이다.

그후 두번째로 나누어진 원료가 재충돌하여 합류된다. 또한 0.5μm 이하의 미세에멀전 제조도 간단하게 할 수 있다.

최근 리포솜제조에 많이 이용되고 있다.

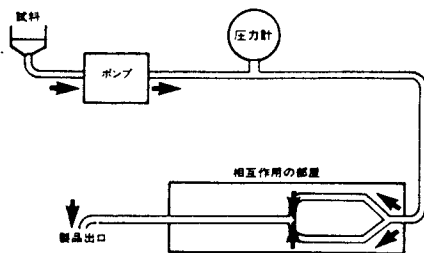
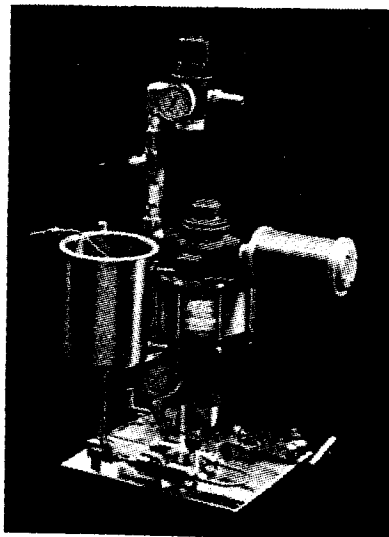


図15 마이크로플루이дай저의しくみ



4. 기계적 최적유화 조건의 선정

① 유화에 대한 물리 화학적 인자의 영향

두상간의 비중, 점성, 유화제의 종류와 농도

② 유화에 대한 기계적 영향

교반시간, 회전수 및 교반날개크기

③ 최적 유화제조 조건

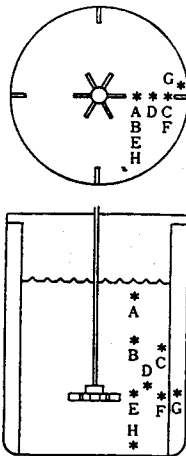
④ 유화기종 선종에 따른 유화방법

4-1. 유화에 대한 물리화학적 인자의 영향

1) 두상간의 비중차의 영향

시 료	농 도	Density (g/cm ³)	점도
Methyl Isobutyl Ketone	25%	0.8	0.59
1% NaCl 수용액	75%	1.005	0.99

* 회전수 1000rpm으로 입자크기는 Coulter Counter로 측정
(계면장력 9.3 dyne/cm)



サンプリング位置

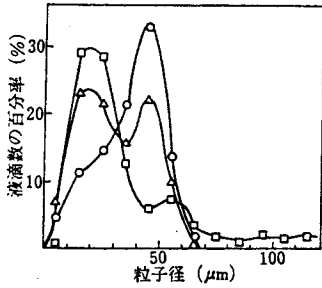
表 2-9 サンプリング位置の違いによる平均粒径と標準偏差の比較

Sampling position	Surface-volume diameter	Standard deviation
A	169 μ	8
B	144	5
C	136	6
D	153	14
E	119	3
F	131	5
G	162	9
H	204	13

결과 : 위치E가 유속이 제일 빠르며 분산이 제일 잘되었으며

위치A는 유속이 늦어 응집과 합일이 반복되는 곳이다.

2) 점도의 영향

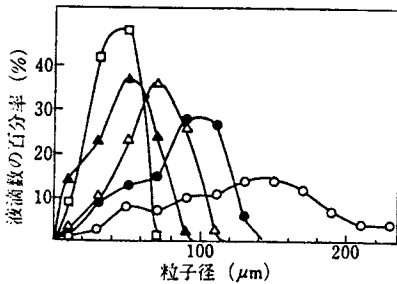


○ : $\mu d/\mu c=0.836$ △ : $\mu d/\mu c=0.271$
 □ : $\mu d/\mu c=0.0133$

< 입도분포에 대한 점도비 영향 >

- . 점성이 크면 Peak가 하나이나 작으면 2개를 갖고있다.
- . 점성비가 작으면 점도분포폭이 넓어지고 C-Phase의 점성이 높을수록 D-Phase의 응집. 합일을 방해하여 Drop이 세분화된다.

3) 유화제의 농도의 영향



○ : 0% (w/w) ● : $10^{-4}\%$ (w/w)
 △ : $10^{-3}\%$ (w/w) △ : $10^{-2}\%$ (w/w)
 □ : 1.0% (w/w)

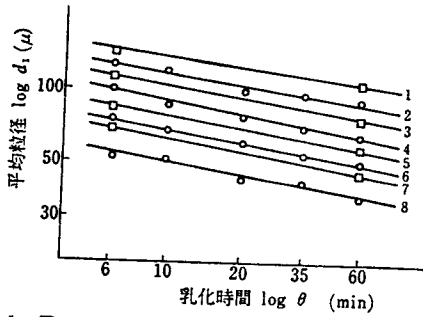
乳化劑: Tween 20

乳化劑濃度の粒度分布への影響

- . 유화제의 농도가 높을수록 입자는 작은쪽으로 이동하며 분포의 폭이 작다.
- . 계면장력이 크면 새로운 계면을 만드는데 큰에너지가 필요하다.
- . 유화제는 계면장력을 낮게하고 분산된 Drop주위에 빠르게 흡착하여 그相 사이에 점성계수를 높이거나 응축막을 형성하여 응집과 합일을 막아준다.

4-2. 유화에 대한 기계적 인자의 영향

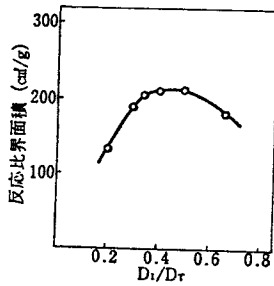
1) 교반시간의 영향



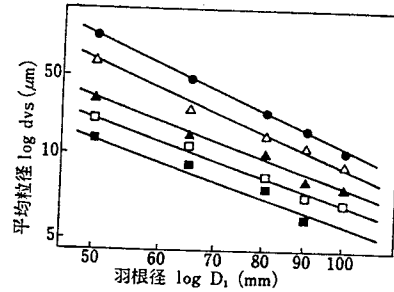
- 1: Tween 81 10⁻⁴% 5: Tween 81 10⁻²%
 2: Tween 20 10⁻⁴% 6: Tween 20 10⁻²%
 3: Tween 81 10⁻³% 7: Tween 81 1%
 4: Tween 20 10⁻³% 8: Tween 20 1%

平均粒径と乳化時間の相関(乳化剤濃度の影響)

2) 회전수 및 교반날개 직경의 영향



エマルジョンの比界面積に対する
羽根径とタンク径比の影響



- : 330r.p.m. △: 400r.p.m. ▲: 530r.p.m.
 □: 660r.p.m. ■: 812r.p.m.

平均粒径と攪拌羽根径の相関

- o. 회전이 많을수록 입경은 작아지지만 660rpm 이상에서 내용물 표면에 소용돌이에 의한 기포혼입으로 문제가 되므로 적당한 rpm이 좋다.
- o. 날개길이/탱크내경 값이 0.3~0.5 정도가 좋다. (0.333이 이상적)
- o. 입자입경, 날개직경, 회전수, 탱크내경의 관계식

4-3. 최적유화 제조조건

1) 공정상 주의점

① 기계적 힘의 효과 :

액상에 가하여진 힘이 불균일하다면 당연히 생성된 유화물의 입경분포는 다르게 된다. 따라서 균일하고 충분한 기계력을 주는것이 기본이다. 기계적인 분산력으로는 단순한 교반력과 분산상의 전단력의 2개가 생각되어진다. 교반력의 경우 점도가 낮은 유화계에서는 효율이 좋은반면, 고점도의 경우 분산상의 미세화,균일화를 강력한 전단력이 필요하다.

세공으로 나오는 분산상은 그속도가 느릴때는 계면장력에 지배되어 미세한 액적으로 되지만, 분출속도가 크면 분출에 의한 관성과 두액체의 상대점도의 지배요소가 높게되어, 액적경은 크게된다.

② 분산과 합일의 속도

기계적인 힘에의해 액적에 가속을 줄때, 이 속도에 의한 분산과 동시에 생성한 액적은 가속되어 충돌의 회수는 증가하며 입자의 합일 기회도 많게 된다.

따라서 유화는 분산의 속도가 합일의 속도보다 훨씬 상회하여야 효과적으로 진행된다. 즉, 교반의 속도나 방식에 대해 고려해야한다.

③ 공기의 혼입

기계적인 분산력을 이용한 경우 기포의 혼입은 유화물의 안정에 특히 나쁜 영향을 미친다. 유화제를 사용으로 유상과 수상의 계면장력만 저하되는 것이 아니고 공기와 수상의 표면장력도 저하되므로 기포의 혼입이 쉽다. 혼입된 기포는 유화제를 계면에 흡착하거나, 부상에 따른 안정성이 나빠지고, 점도가 높아지며, 산패의 위험도 있으므로 주의하여야 한다.

2) 유화물 제조에 있어서의 Check Point

① 유화물의 조성의 성질

- a. 화학적특성 : 분산매와 연속상의 개개의 화학적 특성을 충분히 알아야한다. 특히 pH는 사용할 수있는 유화제의 선별에 중요하다.
- b. 물리적특성 : 융점, 연화점이 중요하며 융점 이상의 온도로 가열해서 유화물의 생성에 용이하도록 액화시켜야 한다.
- c. 계면화학적성질 : 분산상이 계면활성 물질인경우 유화제의 최적 HLB가는 그 영향을 받는다. 또한 분산상이 비극성 화합물과 유화제의 혼합물인 경우 계면활성물을 만들거나 계면에 많이 흡착되어진다. 일반적으로 유화제의 소수기와 분산상 성분사이에 화학적 친화력을 이용하면 좋은 유화물을 얻을 수있다.
- d. 분산상과 연속상의 용적비는 유화제의 사용량에 영향을 준다.

② 유화액적의 크기와 균일도

일반적으로 분산액적이 미세할수록, 유화물의 안정성이 좋지만 실용적인 면으로 다음같은 여러점을 고려하여 유화의 액적의 크기가 고려된다.

- a. 유화제의 절감 : 경제적인면 뿐만아니라 사용면에서도 유화제의 사용량은 최소량으로 할 필요가 있다.
- b. 백탁도유지 : 과도하게 액적이 미세화되면 유화물의 백탁도가 떨어진다. (유백색->청백색->회색->투명)

c. 사용목적상 : 농약등에서는 경우에 따라서 잔여물로 액적을 미세화하면 그 약효가 감퇴하기 때문에 비교적 큰 액적이 좋은 경우도 있다. 크림의 경우에는 분산액적이 큰 경우 면이 거칠고 단단하게 되나 액적이 너무 미세하면 부드러우며 점성이 많게 되는 경우가 있다.

③ 유화방법

- a. 성분의 균일혼합 : 유화물은 균일한 조성을 갖는 분산상과 연속상 및 그것등의 계면에 존재하는 계면활성제의 흡착층으로 얻는것이 원칙이다. 유화제의 경우 용해가 잘되는 곳에 용해시키는 것이 일반적이고, 안정제는 처음부터 넣으면 점도나 화학적 활성이 생길우려가 있으므로 유화물이 생성후 연속상에 균일하게 첨가하는 것이 좋다.
- b. 온도 : 점도가 높은경우 저점도로 낮추기 위하여 온도를 가열한다. 왁스와 같은 고상원료가 있을경우 용점보다 5~10℃ 높은 온도에서 유화하면 좋다. (대개 70℃~80℃) 유화제에는 각기 효과를 발휘하는 최적온도가 있으며 이것은 생성된 유화물의 유지, 보존온도에 일치하도록 선택된다. 따라서 유화개시온도가 반드시 그유화제의 최적온도가 아니며 고온에서 주로 기계력에 의해 분산력이 주로 작용하고, 온도의 저하에 따라 유화제의 유화효과가 강하게 작용하게 된다.
- c. 교반시간 : 기계적으로 유화를 행하는 경우, 동일 분산상의 조성에 있어서도 연속상과의 용적비에 따라 소요시간이 현저히 다르다. 기계적 교반시간이 길다고 좋은것은 아니며, 어느 한계에 달하면

분산력과 합일응력이 평형을 이루는 상태가 되므로 그이상은
할필요가 없으며 과도한 교반에 의해 오히려 분리되는 경향도있다.

- d. 기계적힘 : 어떠한 유화에도 기계적인 힘이 필요하나 가장 주의해야할
것이 공기의 혼입이다. 계면의 소용돌이에 의해 공기는 쉽게
흡입되어 미세한 기공이 되며 이것은 제품의 안정성과 산소에
의해 산화를 촉진한다. 따라서 회전날개의 위치와 저항판을
액면에 잘조절하여 소용돌이가 일어나지 않도록 주의한다.
최근에는 진공감압 방식으로 기포를 전부제거가 가능하나,
다량의 공기가 혼입된 경우 비중을 측정하여 혼입도를 알 수있다.

4-4. 유화기종 선정에 따른 유화방법

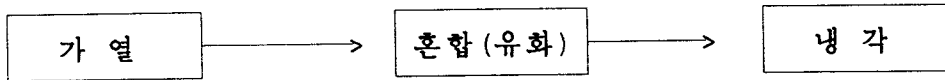
대부분 유화에 있어서는 Homo Mixer를 이용하여 유화제를 적절히
사용하여도 입자크기를 $1\mu\text{m}$ 이하에는 한계가있다. 따라서 파열효과의
크기가 다른 ①Homo Mixer ②초음파 Homogenizer ③고압 Homogenizer에
의한 유화입자크기와 분산분포에 대하여 소개하겠다.

- o. 파열효과는 고압 Homogenizer > 초음파 Homogenizer > Homo Mixer
순이며 계면활성제 10wt% 사용시 계면장력이 4dyne/cm 로 떨어졌으며
Homo Mixer로 분쇄시 유화입자가 $10\mu\text{m}$ 정도였으나, 고압 Homogenizer
와 초음파 Homogenizer 경우는 계면활성제 농도가 0.32wt% 이상에서
계면장력이 충분하지 않은데도 입경 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세 에멀전을
얻을수 있었다.
- o. 또한 파열 에너지의 비를 계산하면 Homo Mixer : 초음파Homogenizer
:고압 Homogenizer = 1 : 1700 : 6400 의 유화장치로써 파열효과가
가장 우수한 고압 Homogenizer는 그림에서 보듯이 액정 유화법에
의한 유화 보다는 더욱 미세하고 좁은 입자 분포를 나타낸것을 알 수있다.

5. 유화장치의 Scale Up 의 유의점

유화물은 일반적으로 유상 및 수상원료를 유상원료의 용해온도까지 가열後 혼합, 유화하고 냉각하여 제조하는것이다.

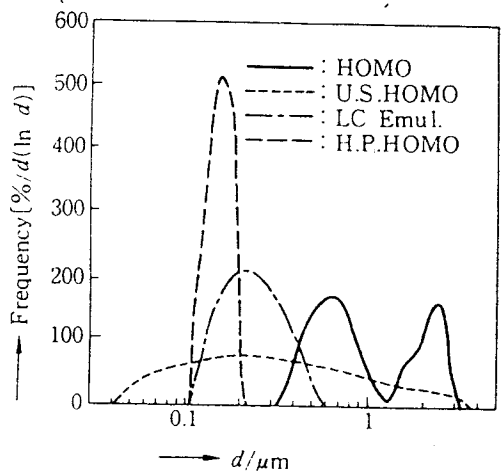
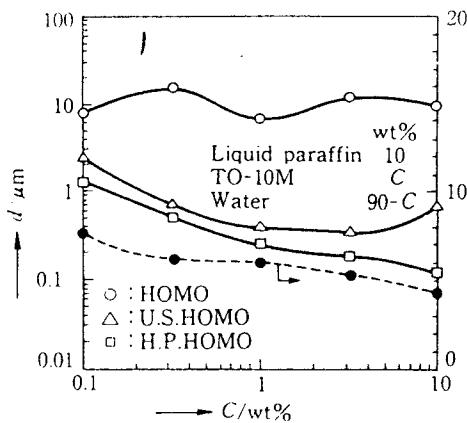
즉, 3개공정으로 나눌수 있다.



따라서, 이와같은 3공정을 통하여 나온 제품의 평가방법은

- | | |
|--------------------|----------------|
| 1) 안정성 (Stability) | 2) 유화입자경, 입도분포 |
| 3) 점도, 경도 | 4) 분산성 |
| 5) 감촉, 퍼짐성 | 6) 색상 및 기타 |

위 평가 방법중에 안정성, 유화입자경, 입도분포에 대하여 영향이 큰것이 혼합공정이며 일반적으로 입자가 작고 입도분포가 좁은것 일수록 안정성이 좋은 경향이 있다. 입자를 작게하기 위해서는 강한 전단력을 갖고 있어야 하며 Homo 가 일반적으로 사용된다. Homo Mixer의 Scale Up은 전단력과 Pass 회수의 검토가 필요하다. 먼저 전단력을 같게하여 회전수(rpm)를 결정한다음, 회전수로 부터 토출량(Q)하고, 한편 Mixer 통과회수(N)가 같도록 혼합시간(T)를 구해야 한다.



유화기 선종에 따른 입자와 그 분포

5-1. 유화시간 과 교반조건의 Scale Up

1) Homo Mixer의 Scale Up

$$\begin{aligned} \text{토출량 (Q)} &= Nq \cdot \text{rpm} \cdot D^3/1000 \\ &= \text{Flow rate상수} \times \text{회전수} \times \text{교반날개직경 (D}^3\text{)}/1000 \end{aligned}$$

① 전단력을 같게 하기 위해 선단속도(주속)을 같게 해야 한다.

=> 유화입자 크기를 같게 해준다.

$$U(\text{선단속도}) = \pi \cdot \text{rpm} \cdot D[\text{m}]/60$$

② Homo Mixer의 통과회수를 같게해야 한다.

=> 입자의 입도분포를 같게 해준다.

$$N(\text{통과회수}) = Q \cdot t / V$$

* Q : 토출량 , t : 시간 , V : 제조량

2) Scraper(앙카믹서)의 scale Up

① 회전수는 선단속도를 일정하게 해야 한다.

② 교반시간은 10배 Scale Up시에 약 2배의 시간으로 한다.

3) Paddle Mixer의 Scale Up

회전수는 선단속도를 일정하게 단 Homo 가동시 정지가 좋음.

4) 일반적으로 소형기는 고속회전 (5,000~10,000rpm) 하며 대형기는

저속회전 (3,000~3,500rpm)으로 유화한다.

사용시간 5~10분 정도한다.

5-2. 냉각공정의 Scale Up

유화제품은 냉각공정중에 물성이 변하는 상당히 어려운 경우가 있다.

- ① Tank 전열 면적과 내용적의 증대율이 틀리기 때문에 대형화 할수록 냉각시간이 오래걸리며, 시간을 똑같이 할 수 없다.
 - ② 유상원료의 고화온도와 결정 생성에 대한 점도등의 물성이 크게 변하여 교반효율이 나쁘게 된다.
 - ③ 비이온 계면활성제의 경우 HLB의 온도 의존성이 있기 때문에 냉각도중에 전상(W/O → O/W)되며 이것에 의해 물성이 크게 변한다.
 - ④ 냉각공정에서의 교반속도 및 교반시간이 제품 점도등에 영향을 주며 예로써 점증제의 함유제품과 구조점성을 지닌경우 점도가 떨어진다.
 - ⑤ 냉각속도의 영향을 받는 제품이 많다는 들 수 있다.
- 냉각공정의Scale Up에 이용된 Batch Cooling식이 있지만 같은 물성의 제품을 얻기위해 보정하는 식은 없다.

Batch Cooling 式

$$\ln \frac{T_1 - t}{T_2 - t} = \frac{W C_1}{M C_2} \times \frac{K_2 - 1}{K_2}$$

$$K_2 = \exp \frac{u \cdot A}{W C_1} = \exp \frac{\text{총괄 전열계수} \times \text{전열면적}}{\text{냉각수유량} \times \text{제품의 비열}}$$

* T_1 : 제품냉각 초기온도
 t : 냉각수온도
 C_1 : 제품의 비열

T_2 : 제품냉각 최종온도
 M : 제품제조량
 C_2 : 냉각수비열

5-3. Scale Up의 실예

1) 20L의 제조기에 15L의 제조량으로 HM 5000rpm, Paddle Mixer 80rpm
으로 교반하여 유화시키고나서

2) 냉각공정에 있어서는

$T_1 = 80^\circ\text{C}$ 에서 종료온도 $T_2 = 30^\circ\text{C}$ 까지 냉각하는데 30분 소요되었다.
단, Paddle Mixer의 30rpm으로 하였다.

3) Homo Mixer의 직경 $D = 0.055 \text{ m}$ 일때
Paddle Mixer의 직경 $D = 0.27 \text{ m}$

-> 500L 로 Scale Up 하면 유화시간과 교반속도, 냉각속도는 얼마를
해야하나?

* 500L 의 경우 HM의 날개직경 (0.116m), Paddle 직경 (0.85m) 임.

선단속도 및 토출량 계산

1) 15L 제조시 Homo Mixer

$$\textcircled{1} U(\text{선단속도}) = \pi ND = (3.14) (5000) (0.055) = 864 \text{ m/min}$$

$$\textcircled{2} Q(\text{토출량}) = Nq \cdot \text{rpm} \cdot D^3 = (0.16) (5000) (5.5)^3 \cdot 1000 = 1401/\text{min}$$

$$\textcircled{3} N(\text{통과회수}) = Q \cdot t/V = (140) (5\text{분}) / 15\text{l} = 47\text{회 통과}$$

2) 15L 제조시

$$U'(\text{유화시}) = (3.14) (80\text{rpm}) (0.27) = 68[\text{m/min}]$$

$$U''(\text{냉각시}) = (3.14) (30\text{rpm}) (0.27) = 25[\text{m/min}]$$

Scale Up에 있어 선단속도 및 토출량 계산

1) 500L 用 Homo Mixer

$$U(\text{선단속도}) = \pi ND = (3.14) (\text{rpm}) (0.116\text{m}) = 864$$

$$\therefore N = 2371 \text{ rpm}$$

Q(토출량) : 3600 rpm의 경우 토출량이 770l/min임.

$$\therefore Q = 7701 \times \frac{2371}{3600\text{rpm}} = 5071/\text{min}$$

$$N(\text{Pass회수}) : Q \cdot t/V = 507 \times t / (5001) = 47\text{회}$$

$$\therefore t = 46\text{분}$$

만약 3600rpm일 경우

$$47\text{회} = Q \cdot t/V = 770 \cdot t/500 = 30\text{분 소요됨.}$$

2) Paddle Mixer

$$U' = \pi \cdot N \cdot D = (3.14) (N) (0.85) = 68$$

$$\therefore N = 25\text{rpm}$$

$$U'' (\text{냉각시}) = \pi \cdot N \cdot D = (3.14) (N) (0.85) = 25$$

$$\therefore N = 9 \text{ rpm}$$

3) 500l Scale Up 시 냉각 소요시간

$$\text{냉각수유량 (W)} = 5000\text{Kg/ Hr} \quad \text{냉각수온도} : 7^\circ\text{C} (t_1)$$

$$\text{냉각개시온도 } T_1 = 80^\circ\text{C} \quad \text{종료온도 } T_2 = 30^\circ\text{C}$$

$$C_1 = 1\text{kcal / Kg}^\circ\text{C} \quad C_2 = 0.8 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C}$$

$$M = 5001 \quad A = 2.7\text{m}^2 (\text{전열면적})$$

$$U = \text{총괄전열계수} = 240 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{Hr } ^\circ\text{C} \quad (\Theta : \text{시간})$$

$$\ln \frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_1} = \frac{W C_1}{M C_2} \times \frac{K_2 - 1}{K_2} \Theta$$

$$\therefore \Theta = 0.76 \text{ Hr} = 45.6 \text{ 분}$$

$$N' = N \cdot \Theta / \Theta' = (30\text{rpm}) (30\text{분}) / (45.6\text{분}) = 20\text{rpm}$$

5-4. Scale Up시 필요한 Data

1) Homo Mixer의 종류와 공정시간

A : 유화시 - 점증제 유무에 의한 Mixer의 선택

B : 냉각시

2) 냉각시 교반믹서의 전단력 영향

냉각능력 한계시에 최고교반으로 해결이 가능한가

그 전단력으로 내용물의 분리가 있지 않는가

3) 냉각 Speed의 영향

급냉각, 서냉각

4) Homo Mixer의 회전 Speed 및 전단력의 영향

미립자화의 난이도를 현미경으로 판정

입자경이 큰경우 회전 rpm을 높여줌

5) 유화시간의 영향

입도분포를 현미경으로 판정하여줌

입도분포가 넓을경우 유화시간을 길게 늘려줌

6) 원료의 투입순서

수상, 유상, Polymer, 기타 Additive의 투입순서확인

6. 결론

이상에서 유화장치의 유화 최적조건에 대하여 논의 하였고, 마지막으로 유화제의 최근 경향과 유화장치의 자동화에 대하여 서술하면,

유화제 사용 경향을 1) 생체안정성 2) 고분자화 3) Free-EO 유화제 4) 환경공해에 따른 생분해도 용이 5) 피부자극성에 대한 최소량의 사용 등으로 전개되고 있다. 또한 유화장치의 자동화에 있어서는 그동안 화장품을 비롯한 모든업계가 다품종 소량생산으로써 Batch식의 제조였으며 원료계량의 자동화가 어려워 자동화에 제약이되었다.

그러나 제약회사의 Varidation의 개념이 도입된 GMP가 화장품에도 도입되 CGMP로써 추진, 완성단계에 있으며 아울러 다품종에도 자동화,성력화가 필요한 실정이 되었다. 현재 계측기와 컴퓨터의 발달로, 전도율계측기, 점도변화Check 각종온도 Control 및 냉각조건의 자동화System이 구축되어 가는 실정이다. 향후에는 더욱 처방의 다양화와 복잡화가 예상되며 컴퓨터 처방설계까지 예상되므로 제조방법과 유화장치의 진일보가 필요하겠다.

