

D상 유화물을 이용한 W/O 유화물의 제조와 특성

김형진·정노희·윤영균·박관선·남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
삼성종합기술원

Preparation and Properties of W/O Emulsion by D Phase Emulsification

H.J. Kim, N.H. Jeong, Y.K. Yun, K.S. Park and K.D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat. Univ., 361-763 Korea

Material & Devices Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology, Youngin,
Kyongki-do 449-900, Korea

ABSTRACT

The emulsion stability of W/O emulsion prepared by D phase emulsification during storage and handling is studied by using phase diagrams. The process of D phase emulsification begins with the formation of isotropic surfactant solution, followed by formation of oil-in-surfactant (O/D) gel emulsion by dispersion of octamethylcyclotetrasiloxane(OMCS) in the surfactant solution.

Polyols were essential components for this purpose. To understand the function of polyols, the solution behavior of nonionic surfactant/oil/water/polyol systems were investigated by the ternary phase diagrams of polyoxyethylene oleyl ether/OMCS/propylene glycol(PG) aqueous solutions. The addition of PG increased the solubility of oil in the isotropic surfactant phase.

D phase emulsification method has been applied to a new type of cosmetics. By using this emulsification technique, O/W emulsion were formed without a need for adjust of HLB. Fine and stable W/O emulsions were prepared by D phase emulsion.

1. 서 론

유화물(emulsion)은 액-액 분산계이며 화장품, 식품 등 산업분야에 다양하게 이용되고 있다^{1,2)}. 화장품용 유화물은 대부분 물 또는 수용성 물질과 유지류 왁스와 같은 유성물질을 유화제로 유화시킨 혼합수용액이다. 여기에 미적인 요소를 가미시키기 위하여 첨가제, 향료, 안료 등이 첨가된다.

그러므로 이들의 안정성은 사용조건과 오랜 기간 동안 사용된다는 점을 고려하여 설계해야 한다³⁻⁵⁾.

유화물의 제조방법으로는 크게 계면화학적 방법과 기계적 방법으로 분류할 수 있으며, 계면화학적 방법은 미세하고 안정한 유화물을 만들기 위하여 유화제의 HLB(hydrophile-liphophile balance)의 조절, 유화온도, 각 성분의 첨가방법

등의 변화를 통하여, 계면활성제의 힘을 적절히 이용할 수 있는 전상온도 유화법, 반전 유화법, 겔 유화법, 비수 유화법, 액정 유화법 등 다양한 방법이 이용되고 있다⁶⁻⁸⁾. 두번째, 기계적인 힘을 이용하는 방법으로는 호모믹서, 프리마 믹서, 삼단롤 등 적절한 유화 장치를 이용하여 안정한 유화물을 만드는 방법이 알려져 있다^{9,10)}. 1 μ m이하의 유화물을 만드는 데는 기계적인 힘과 더불어 계면활성제의 기능을 적절히 이용할 필요가 있다. 이러한 계면활성제의 기능을 이용한 연구를 살펴보면 가용화(solubilization)제로부터 청색을 띠는 미세 유화물계, 수십 μ m정도 유화물까지 다양하게 만들어지고 있다는 것을 알 수 있다.

화장품에서 안정한 W/O 유화물을 만드는 것은 O/W 유화물을 만드는 것에 비해 상당히 어렵다. 이는 W/O 유화물에서 유화 입자의 정전기적 반발력이 O/W 유화물에 비해 훨씬 적고, 응집이 일어나기 쉽다는 점과 O/W 유화물에 비해 합일이 일어나기 쉽기 때문이다. 또한 안정화 시킨 W/O 유화물이라 해도 외상이 오일로 둘러싸여 있기 때문에 오일 자체가 가지고 있는 끈적임과 유분감 때문에 사용성이 나빠 그대로 사용하기에는 한계를 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 최근 화장품 분야에서 큰 관심을 끌고있는 계면화학적 유화법의 하나인 D상(surfactant phase) 유화법을 이용하여 공업적으로 유용하지만 안정화가 어려운 오일들의 안정화 영역을 검토하였으며 여기서 얻은 O/D(oil in surfactant) 유화물을 기본 원료로 사용하여 안정하고 미세한 W/O 유화물을 조제하고 이들에 대한 온도 및 경시변화에 대한 안정성을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험재료

D상 유화물의 영역을 조사하고, 이를 이용하여 안정한 W/O 유화물^{11),12)}을 조제하기 위하여 화장품 원료기준에 따라 화장품, 식품, 의약품 분야에서도 같이 사용할 수 있는 등급의 원료들을 선택하여 사용하였으며 예비실험을 통하여 선정된

실험재료는 다음과 같다. 즉, 계면활성제는 polyoxyethylene oleyl ether (Emalex 515, 제조원 : Nihon emulsion), polyoxyethylene nonyl phenyl ether (Emalex NP 12, 제조원 : Nihon emulsion), sorbitan sesquioleate (Arlacel 83, 제조원 : ICI), Polysorbate (Tween 60, 제조원 : ICI), polyglyceryl-2-sesquiisostearate (Hostacerin WO, 제조원 : Hoechst)이다. 오일 및 왁스류는 octamethylcyclotetrasiloxane (Silicone 244, 제조원 : Dow corning), isostearyl isostearate (ISIS, 제조원 : Gattefosse), squalane (Natural squalane, 제조원 : Kishimoto), isocetyl myristate (ICM-R, 제조원 : 고급 alcohol), cetyl ethyl hexanoate (CEH, 제조원 : 고급 alcohol), glyceryl monostearate (GMS, 제조원 : 광일식품), cetostearyl alcohol (Lanette O, 제조원 : Henkel), dimethicone (Silicone 200f, 제조원 : Dow corning), mineral oil (Drakeol 7, 제조원 : Dragoco), octyl dodecanol (Eutanol G, 제조원 : Henkel)이며 분체류는 mica (Mica ky728, 제조원 : 대동화성), titanium dioxide (TiO₂ C47056, 제조원 : Sun chemical), iron oxide red (I.O.Red, 제조원 : Williams), iron oxide yellow (I.O.Yellow, 제조원 : Williams), iron oxide black (I.O. Black, 제조원 : Williams)이다. 기타 보습제, 방부제, 안정화제 등은 propylene glycol (Propylene glycol, 제조원 : 유공), 1,3 butylene glycol (1.3BG, 제조원 : Daicel), glycerine (Glycerine, 제조원 : LG화학), methyl paraben (Danisol M, 제조원 : 단일화학), propyl paraben (Danisol P, 제조원 : 단일화학), magnesium sulfate (MgSO₄·7H₂O, 제조원 : 원진화학) 등이다.

2-2. D상을 이용한 W/O형 유화물의 제조

surfactant/polyol/water/octamethylcyclotetrasiloxane의 4성분계를 이용한 D상 유화물을

제조하기 위하여 오일 성분으로는 피부 안정성을 고려하여 octamethylcyclotetrasiloxane으로 고정하였고, 예비실험을 통하여 나머지 두성분은 다가알코올과 계면활성제인 propylene glycol polyoxyethylene oleyl ether를 선정하였다. D 상 유화물의 제조는 50℃로 가열하면서 계면활성제, 폴리올, 물을 먼저 혼합 용해 후 실온 상태의 octamethylcyclotetrasiloxane을 서서히 첨가하면서 Agimixer(T.K Auto Homomixer, Tokushu Kika사)를 이용하여 1000 rpm으로 10분간 유화시켰다. Table 1에 나타낸 6종의 D상 유화물을 이용하여 만들어진 W/O 유화물의 처방은 Table 2에 나타내었다. 제조는 수상과 유상을 각각 70℃ 가열 용해 후 유상에 분체를 미리 분산 후 수상을 서서히 첨가하여 혼합시킨 후 homogenizer(T.K Auto Homomixer, Tokushu Kika사)를 이용하여 4500rpm으로 10분간 유화시킨 후, 진공오븐에서 탈포한 다음 30℃까지 냉각하였다.

Table 1. D Phase Emulsion Formulations(Emulsion 1~6)

Emulsion 1

Raw materials	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Hostacerine WO	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	10.0
Propylene glycol	2.0	12.5	24.0	33.0	34.5	37.5
D.I. water	2.0	12.5	24.0	33.0	34.5	37.5
Silicone 244	95.0	72.5	49.0	30.0	30.0	10.0

Emulsion 2

Raw materials	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Arlacel 83	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	10.0
Propylene glycol	2.0	12.5	24.0	33.0	34.5	37.5
D.I. water	2.0	12.5	24.0	33.0	34.5	37.5
Silicone 244	95.0	72.5	49.0	30.0	30.0	10.0

Emulsion 3

Raw materials	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Emalex NP 12	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	10.0
Propylene glycol	2.0	12.5	24.5	34.5	34.5	37.5
D.I. water	2.0	12.5	24.5	34.5	34.5	37.5
Silicone 244	95.0	74.0	50.0	30.0	30.0	10.0

Emulsion 4

Raw materials	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
Emalex 515	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	5.0
Propylene glycol	20.0	15.0	10.0	10.0	7.5	5.0
D.I. water	20.0	15.0	10.0	10.0	7.5	5.0
Silicone 244	10.0	30.0	50.0	60.0	75.0	85.0

Emulsion 5

Raw materials	K-7	K-8	K-9	K-10	K-11	K-12
Emalex 515	1.0	10.0	15.0	2.0	4.0	4.0
Propylene glycol	7.5	2.5	5.5	12.5	13.0	8.0
D.I. water	7.5	2.5	5.5	12.5	13.0	8.0
Silicone 244	75.0	85.0	74.0	74.0	70.0	80.0

Emulsion 6

Raw materials	K-14	K-15	K-16	K-17	K-18	K-19
Emalex 515	2.5	2.5	2.5	1.0	1.0	1.0
Propylene glycol	13.8	8.8	3.8	14.5	9.5	4.5
D.I. water	13.8	8.8	3.8	14.5	9.5	4.5
Silicone 244	69.9	79.9	89.9	70.0	80.0	90.0

2-3. 물성 측정

2-3-1. 점도 측정

제조된 D상 유화물의 유동특성은 Rheostress (Model:RS50, Haake) 를 이용하여 실온에서 70℃까지의 온도 변화에 따른 유화물의 점도변화로 조사하였다.

2-3-2. 경도 측정

최종 제조된 W/O 유화물의 유동 특성은 Fudoh Rheometer(Model: 5K, Fudoh)를 이용하여, 일정한 크기의 용기에 담아 25℃에서 숙성후 1일, 5일, 10일, 15일, 30일에 걸쳐 측정하였다.

2-3-3. 계면장력 측정

D상 유화물의 계면장력은 미세한 계면장력의 측정을 위해 고안된 Spinning Drop Interfacial Tensiometer Site(제조원: Krüss)를 이용하여 회전속도, 온도, 온도차, 액적의 지름 등을 구한 후, 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\gamma = 3.427 \times 10^{-7} \times (\text{division}/2.97)^3 \times (\text{rpm})^2 \times \Delta\rho (\text{dyne/cm}) \dots (1)$$

또한 계면활성제상(D상)의 계면장력은 고리화법을 이용한 Processor Tensiometer(Model : K12, Krüss)로 측정하였다.

Table 2. W/O Emulsion Formulation by D Phase Emulsion Gel

Phase	Raw materials	Content(wt%)
Oil phase	D phase gel	20.0
	Cetyl ethyl hexanoate	3.0
	Ocetyl dodecanol	2.0
	Isostearyl isostearate	3.0
	Propyl paraben	0.1
	Sorbitan sesquioleate	1.5
	Polyglyceryl-2-sesquiosate	1.5
Water phase	Propylene glycol	1.0
	Glycerine	2.0
	Methyl paraben	0.2
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5
	D.I. water	to 100
Powder	Mica/ Titanium dioxide/ Iron oxide red/ Iron oxide yellow/ Iron oxide black	20.0

2-3-4. 전기 전도성 측정

D상 유화물의 형태는 HC-3500T Multi-meter를 이용하여 O/W형, W/O형을 판별하였다. 제조된 W/O 유화물은 광학현미경 Axioskop MC80 (제조원 : zeiss)과 전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, 제조원 : JEOLLTP<일본전자>, Model : JSM- 840A)를 이용하여 확인하였다. W/O 유화물의 경시에 따른 안정성을 확인하기 위하여 제조된 제품을 일정한 크기의 용기에 담아 0℃, 실온, 40℃, 45℃, 사이클(-10℃~45℃, 2일) 항온조에 보관 후 유화물의 상태를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. D상 유화물의 제조와 특성

예비실험을 통해 D상 유화물의 형성영역을 조사하였다. 반복하여 실험한 결과 Silicon 244 (octamethyl cyclotetrasiloxane)의 양과 Emalex (polyoxyethylene oleyl ether)의 양이 증대함에 따라서 계면활성제상(D상) 영역이 나타나기 시작하였고 좀더 정확한 영역을 찾기 위하여 Fig. 1과 같이 K-8과 K-10 영역 주위에 대하여 집중적으로 실험을 진행한 결과, K-14에서 K-20까지의 영역에서 D상 유화물을 얻을 수 있었다. 이 영역은 오일의 조성비가 70wt% 이상에서 나타나기 시작하였으며, 이때 계는 투명한 겔 상태로 되었다. 이 투명한 겔은 거의 오일로 된 내상과 D상으로 된 연속상으로 있었으며, 투명하게 보이는 것은 내상과 외상(연속상)의 굴절률 차가 작기 때문이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전자현미경 사진으로 구조를 확인해 본 결과, 연속상의 용적 분률이 적게 되어 얇은막의 연속상 중에 오일이 조밀하게 분산된 상태이기 때문에 투명한 겔 상태를 나타내는 것이며, 10µm정도의 비교적 균일한 크기를 가지고 있었다. 또한 D상 유화물은 Table 3에 나타난 전기전도성 측정 결과로 볼 때 연속상이 수상 성분으로 이루어진 전형적인 O/W 유화물 구조인 것을 확인할 수 있었다.

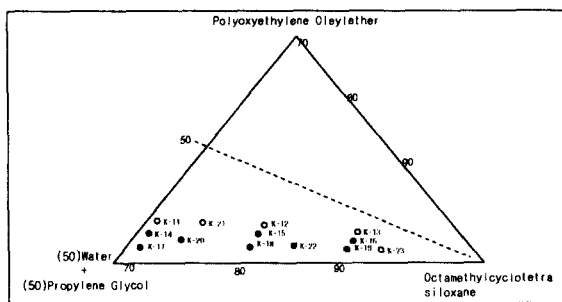


Fig. 1. The ternary phase diagram of olxyoxyethylene oleyl ether/propylene glycol+water/ octamethylcyclotetra siloxane system at 30℃.



Fig. 2. Photograph of D phase emulsion by cryo-SEM.

Table 3. Resistance Values of D Phase and D Phase Emulsion

D phase	Resistance (MΩ)	D phase emulsion	Resistance (MΩ)
K - 1	0.70	K - 11	1.60
K - 2	1.20	K - 14	2.70
K - 3	0.65	K - 15	2.85
K - 4	0.70	K - 17	2.60
K - 5	0.70	K - 18	4.20
K - 6	0.98	K - 20	2.72

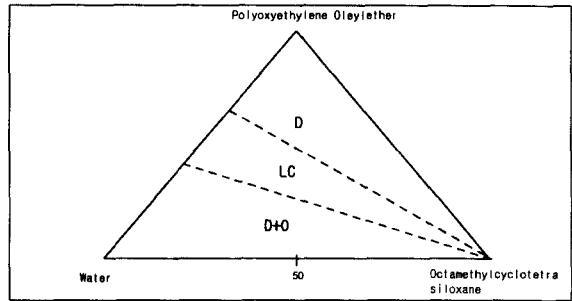


Fig. 4. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleylether/water/octamethylcyclotetrasiloxane system at 30°C.

Table 4. The Interfacial Tension of D Phase Emulsions and D Phase

No.	division	rpm	temp(°C)	Interfacial tension (dyne/cm)	Type
K - 11	350	9988	21.2	2.52	D phase emulsion
K - 14	355	9965	21.2	2.61	"
K - 17	364	9985	20.9	2.83	"
K - 18	367	9975	21.0	2.89	"
K - 20	367	9990	21.1	2.90	"
K - 4	-	-	-	5.00	D phase
K - 5	-	-	-	5.60	"

D상 유화물의 형성 유무는 오일-D상 사이의 계면장력 값이 영향을 미치고 있었으며, 안정한 D상 유화물은 계면장력을 측정된 결과 Table 5에 나타난 것과 같이 2.0 ~ 3.0dyne/cm의 범위에서만 형성되었다. Fig. 3은 가온에 따른 D상 유화물의 점도 변화를 나타낸 그림으로 라멜라 액정이나 계면활성제 상과는 달리 온도에 따른 점도 변화가 미비하여 가열 사용하여 유화물을 제조하기에도 좋은 성질을 가지고 있다는 것을 보여주고 있다.

D상 유화물이 다른 유화법과 다른 것은 유화물의 기본 구성 성분인 계면활성제, 오일, 물에 제 4성분으로 다가알코올을 이용하여 미세 유화물을 제조 한다는 것이다. Fig. 4는 물/계면활성제/오일로 된 상그림으로 D상 유화물 대신에 라멜라 영역이 크게 확대된다¹⁴⁻¹⁶⁾. 이 계에서는 겔 유화물이 형성되지 않고 2상 영역의 오일은 라멜라 상과

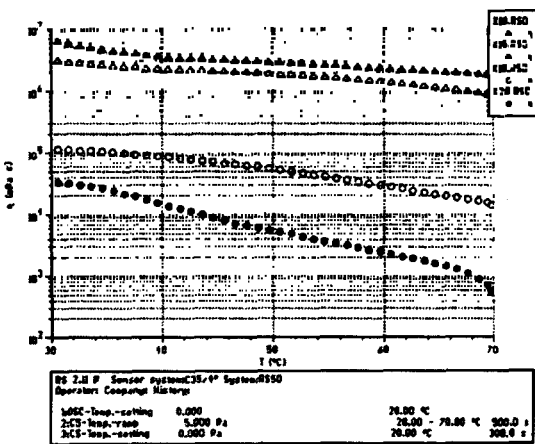


Fig. 3. Rheological behavior of D phase emulsion.

공존하고 있다. 라멜라 상은 계의 HLB값이 정확히 맞았을 때 형성되며 유상과의 계면장력이 저하되므로 유화물은 쉽게 합일이 일어나고 안정성은 저하된다. D상의 전자현미경 사진은 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 6은 물의 일부를 PG로 치환하여 (물 + PG) / POE / OMCS으로 된 상으로 다가알코올의 첨가와 더불어 D상중에 오일의 용해성은 향상되며 D상 유화물인 겔 유화물의 형성영역이 나타나는 것을 알 수 있었다. 계면활성제의 친수성을 저하시키는 다가알코올을 D상 유화법에 이용한 경우에는 친수성이 강한 계면활성제가 겔 유화물 형성에 적합하다. 친수성이 강한 계면활성제는 물의 공존하에 헥사고날 액정 (hexagonal liquid crystal)을¹²⁾ 형성하기 쉽지만, 헥사고날 액정은 강하여 다량의 오일을 분산하는데는 바람직하지 못하다. 다가알코올은 이 헥사고날 구조를 파괴하고 등방성의 계면활성제 용액으로 만들어 주는 역할을 한다. 따라서 헥사고날 액정 대신에 D상 유화물이 나타나 겔 유화물이 두상 영역에 형성되는 것이다.

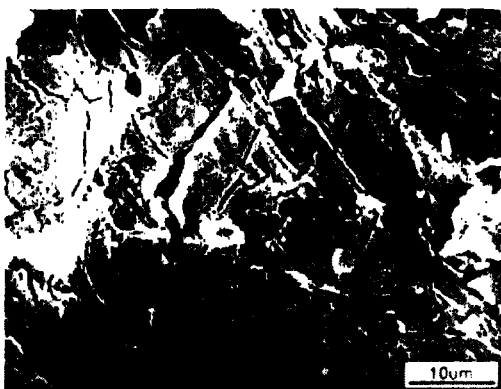


Fig. 5. Photograph of D phase by cryo-SEM.

3-2. D상 유화물을 이용한 W/O 유화물의 제조.

앞에서 투명한 겔 상태로 만들어진 D상 유화물을 이용하여 Table 3과 같이 W/O 유화물을 제조하였다. Fig. 7은 D상 유화물을 이용하여 만든 W/O 유화물의 경시에 따른 경도 변화를 나타낸 그림이다. 초기경도 36dyne/cm²으로 나타났던

유화물이 1주일 경과 후 부터 33dyne/cm²으로 일정하게 유지되는 것으로 보아 경시에 따른 경도 변화가 거의 없는 안정한 유화물인 것을 알 수 있다.

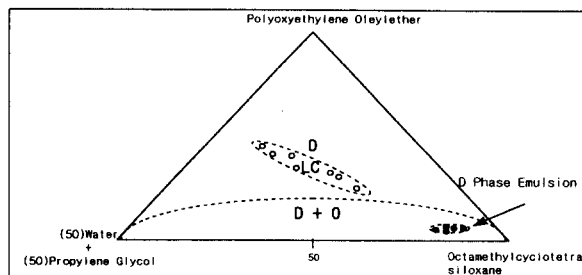


Fig. 6. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether/ Propyleneglycol+water/ octamethylcyclotetra siloxane system at 30°C. D : Surfactant phase, O : Oil phase, LC : Liquid crystalline phase

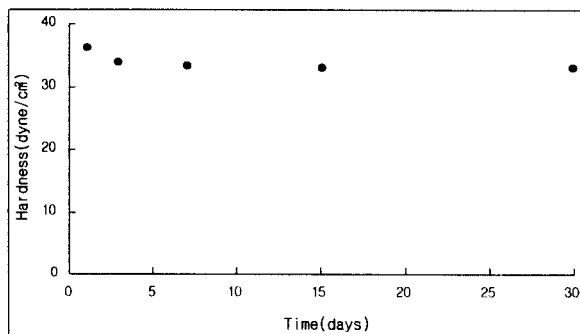


Fig. 7. Emulsion stability of W/O emulsion by D phase emulsion gel.

Table 5. Evaluation of W/O Emulsion

Time	1 Day	3 Days	7 Days	20 Days	30 Days	2 Months	Remark
Room temperature	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	room temperature
0°C	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	refrigerator
40°C	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	high temp. incubator
45°C	⊙	⊙	⊙	⊙	○	*	high temp. incubator
Cycle	⊙	⊙	⊙	⊙	○	*	Cycle chamber

Table 5는 2개월간에 걸쳐 각 온도별 유화물의 안정성을 조사한 것이다. 제조된 유화물은 실온, 0℃, 40℃에서는 초기 상태와 유사한 정도의 안정성을 보이고 있으나, 45℃ 고온과 저온과 고온을 2일 간격으로 계속적으로 변화시킨 사이클 항온조 (cycle chamber)에서는 1개월이 경과하면서부터 약간의 분리 기미를 보이고 있었다. 그러나 이러한 현상은 안정한 O/W 유화물에서도 유사하게 나타나는 현상으로 제품화에는 전혀 문제가 없으리라 여겨진다.

이와 같은 연구결과를 종합해 볼때, D상 유화물을 잘 이용한다면 이제까지 제형화가 어려웠던, 안정하면서도 사용성 및 감촉면에서도 다른 제품과 확실한 차별화를 느낄 수 있는 산뜻한 W/O 유화물을 만들 수 있을 뿐만 아니라, 연구 방향에 따라 더욱 향상된 제품 개발이 가능하리라 여겨지므로 금후 많은 연구가 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 D상 유화법에 의해 만들어진 겔 형태의 D상 유화물에 대한 물성 실험과 이 D상 유화물을 이용하여 안정한 W/O 유화물에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. octamethylcyclotetrasiloxane/water/polyoxyethylene oleyl ether의 3성분계에 propylene glycol을 첨가하는 것으로 실리콘 오일의 조성비가 70%를 넘어서는 영역중, 일부 영역에서 특이한 성질을 갖는 D상 유화물을 관찰할 수 있었다.
2. D상 유화물은 10 μ m정도 크기의 균일한 구상으로 O/W 구조를 가지고 있고, 계면장력이 2.0~3.0dyne/cm 범위에서만 형성되며, 일반 유화물이나 액정과는 달리 온도에 따른 점도 변화가 거의 없었다.
3. D상 유화물을 이용하여 제조한 W/O 유화물은 시간경과에 따른 점도변화가 거의 없는 안정한

유화물이었으며, 0℃~40℃ 범위에서 1개월 이상 안정한 유화상태를 유지하였다.

문 헌

1. Tadros, T.F. and Vincent, B., Emulsion Stability. In encyclopedia of emulsion technology. (P. Becher ed.), Vol. 1, 129~285. Marcel Dekker, New York (1983).
2. Rieger, M.M., Stability Testing of macroemulsions, Cosmetic & Toiletry, **106**, 59~69. (1991).
3. Rieger, M., Predictive determination of emulsion stability, Cosmetic & Toiletry, **97**, 27. (1982).
4. Zografu, G. Physical Stability assessment of emulsion & related disperse systems, J. Soc. Cos. Chem., **33**, 345 (1980).
5. Quack, J., Testing the stability of cosmetic emulsion, Cosmetic & Toiletry, **91**, 21 (1976).
6. Roehl, E., Stability tests for emulsions, Soap Perfume and Cosmetics, **6**, 343. (1972).
7. Cannell, J. et al., Fundamentals of stability testing, Int. J. Cos. Sci., **7**, 291. (1985).
8. Wittern, K.P. et al., Stability testing of cosmetic emulsion, Cosmetic & Toiletry, **100**, 33 (1985).
9. Belcher, P., Emulsions theory & practice, 2nd ed Reiuhold, New York (1965).
10. Rieger, M., In theory & practice of industrial pharmacy, Eds, Lachman, L. et al, 3rd ed, Lea & Febiger, Philadelphia (1986).
11. H. Sagitani, J. Oil Chem., **58**.

- 738(1981).
12. 南基大, 界面活性劑 (1) - 基礎的 物性. 修書院(1991).
13. K. Shinoda, J. Colloid Interface Sci., **24**, 4(1969).
14. T.Suzuki ,H.Tsutscini,12th Int. Congress IFSCC. Paris,**Vol1**, 117,(1982).
15. R. Heusch; Tenside **20(1)**, 1.(1983).
16. H. Junginger and W. Heering, DAZ **123(42)**, 1988(1983).