

# 겔화에 의한 Water-in-Oil에멀전의 안정성; 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)이 함유된 Sun-block Cream의 응용

김 인 영

제일제당(주) 생활화학연구소  
(2000년 4월 26일 접수, 2000년 6월 2일 채택)

## Stability of Water-in-Oil Emulsion by Gelation: Application of Sun-Block Cream containing Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)

In-young Kim

Cheiljedang Corp., Cosmetic & Household Products R&D center,  
51-1, 3ka Shin-hung Dong, Chung-ku, In-chon, Korea  
(Received, April 26, 2000 ; Accepted June 2, 2000)

**Abstract** : Cosmetic industries have recently developed sun-block products, which are composed of W/O or O/W emulsion system. It was very difficult for waterproofing product to show the stability in W/O emulsion with TiO<sub>2</sub>.

To enhance the stability of W/O emulsion, it needs to be combined with the water and oil soluble components as the gelling agents. The emulsifiers used in W/O were 3.0% of cetyl dimethicone copolyol, 2.0% of sorbitan sesquioleate as the basic emulsifiers, and 0.6% of quaternium-18 bentonite and 1.5% of dextrin palmitate as stabilizer were used. The content of titanium dioxide was optimized up to 8.0%. Titanium dioxide was used as the UV scattering powder coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(UV-sperse T40/TN).

The sunscreen cream prepared with W/O emulsion system by using QB and DP showed higher stability than that of W/O emulsion system by using each QB and DP. W/O emulsion from Formula 3 for passing one year was very durable more than F1 and F2. Within W/O emulsion by observing F1, F2 and F3 for one year, F3 was more excellent than F2 and F3 when they were observed at RT, 4°C, 40°C, because F3 used the mixed QB and DP in W/O emulsion.

The zeta potential for F1, F2, and F3 after one year were 21, 30 and 43, respectively. From these result F3 was found best stable emulsion. The *in-vitro* SPF value for F3 was 35 for the initial product at room temperature and also, the *in-vitro* SPF values of F3 was 32 for after one year. Finally, the mean *in-vivo* SPF value of 10 volunteers for F3 was 27.3 by the Korea cosmetic association made the rules of SPF.

## 1. 서론

에멀전은 상업적으로 중요하게 사용되어 수십 년 간 많은 연구가 되어 왔다.<sup>1-4)</sup> 에멀전은 열역학적으로 불안정하다. 그렇지만 운동학적으로는 안정화할 수 있고 불안정화 메커니즘은 여러 과정이 복합적으로 발생된다. 에멀전 입자의 크리밍, 침전현상은 비중차에 의하여 일어나며 입자의 응집 속도가 가속된다. 입자는 연속적으로 브라운 운동으로 충돌하며, 중력 및 전기적인 영향을 받는다.<sup>5)</sup> 합일(Coalescence) 현상은 접근하는 입자 사이에서 형성

되는 얇은 막이 막 파열까지의 임계거리까지 접근되어야 한다. 막의 파열 임계 거리는 막 표면간의 힘으로 이해 할 수 있으며 계면활성제의 집합체 등의 존재에도 영향을 받는다. 에멀전의 안정성은 계면활성제+오일+물의 상평형 거동에도 관련되어 있다.<sup>6)</sup> 집합체가 수상에 존재하는 계면활성제에 의해 안정화된 에멀전은 O/W 에멀전 형태이고<sup>7, 8)</sup> 반대로 계면활성제의 집합체가 오일상에 생기는 경우를 W/O에멀전 이라고 정의한다.<sup>9, 10)</sup>

최근 다중 에멀전(multiple emulsion)은 오일상(oil phase) 또는 수상(water phase)이 또 다른 한 상을

함유하여 연속상으로 존재하는가에 따라 O/W/O, W/O/W 등의 여러 형태로 나타날 수 있으나, 이들의 안정성이 좋지 않기 때문에 산업에 직접 활용하기에는 많은 문제점을 가지고 있다. 이들 중 W/O/W<sub>2</sub>의 다중 에멀전<sup>7)</sup>에 대한 연구가 가장 많이 진행되고 있는 추세이지만 화장품 분야에 있어서 이러한 에멀전 방식도 안정성이 그다지 좋지 않아 산업에 응용은 드물며 단순 연구에만 그치고 있는 실정이다.<sup>11-14)</sup>

화장품에 있어서 가장 널리 사용되고 있는 유화 방식은 O/W방식으로 비이온 유화제(HLB=10~16)를 사용하여 수상에 유상을 분산시켜 유상과 수상의 상평형을 이루고, 오일상을 콜로이드화하여 안정화 시키는 방식으로 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 이론이다. 또한, W/O 에멀전은 최근 산업에 응용 빈도가 높으며 화장품의 크림이나 로션에 가장 많이 사용되고 있으며 자외선 차단용 제품에 넓게 응용되고 있으나, 파우더(TiO<sub>2</sub>, ZnO 등)가 함유되어 있을 경우 에멀전의 계가 경시에 따라 불안정한 상태로 되어 안정성을 확보하기가 어렵다.<sup>15-19)</sup>

본 연구에서는 파우더가 함유된 W/O 유화시스템의 상 안정성을 확보하고자 하였다. TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O 에멀전의 안정성을 오랜 기간동안 확보하기 위하여 수상 겔화제로 quaternium-18 bentonite (QB)를 사용하였다. 또한 유상 겔화제로 dextrin palmitate(DP)를 사용하여 W/O에멀전의 안정화 최적 조건을 설정하였다. 이들 에멀전의 안정성 중에서 수상 겔화제만 사용하였을 경우와 유상 겔화제만 사용하였을 경우 또 수상 및 유상 겔화제를 동시에 사용하였을 경우의 W/O에멀전의 최적 유화 조건을 찾았으며, TiO<sub>2</sub>의 코팅의 종류에 따른 유화 안정성과 응집 현상에 대해 연구하였다. 마이크로 코팅TiO<sub>2</sub>의 종류와 유화에서의 반응성을 연구하여 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O에멀전 시스템의 최적 조건에 대하여 연구하였다. 또한, zeta potential을 측정하여 W/O 에멀전에 대한 상 안정성을 확인하였다. 이를 응용하여 자외선 차단용 크림의 최적formula를 만들고 경시에 따른 sun protection factor (SPF)의 영향을 알아보기 위하여 SPF-290S Analyzer를 이용하여 일반적인 방법으로 시험하여 안정성을 관찰하였다. 최종 처방의 자외선차단 효과를 측정하기 위하여 20세 이상의 사람 10명을 대상으로 하여 임상 시험으로 SPF를 측정하였다. 본 연구를 바탕으로 하여 화장품 산업에 있어 일소 방지용 제품을 개발하는데 응용하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

본 연구에 사용된 유화제로는 cetyldimethicone copolyol(Goldschmidts, Germany)와 sorbitan sesquioleate (ICI,Germany)를 사용하였으며, emollient 제로 cocoglycerides(Witco, USA)과 cetearyl isononanoate (Henkel, Germany)과 cyclomethicone (Dow coming, USA)을 별도 처리 없이 그대로 사용하였다. 특히, 이러한 오일들은 TiO<sub>2</sub>의 분산성이 우수하여 분산제 기능으로도 사용 하였다. 또한, 자외선 차단제로써, octyl methoxycinnamate (OMC;ISP, USA)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 코팅한 TiO<sub>2</sub>로 사용이 편리하도록 alkyl(C<sub>12-13</sub>)benzoate에 별도로 분산 안정화 시킨 UVspere T40/TN(Biogenikko, Italy)를 사용하였다.

수상 겔화제로써 QB(Nihonemulsion, Japan)와 유상 겔화제로 DP(Iwasecospa, Japan)을 사용하여 W/O 에멀전의 안정성을 확보하였다. 이 밖의 본 실험에 사용된 시약은 화장품용으로서, 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2 기기

W/O에멀전을 만들기 위하여 Tokushu Kika Kogyo사(Japan)의 T.K Robornics를 사용하였으며, 파우더의 분산상태 및 유화 상태를 관찰하기 위하여 Jenaval사의 현미경을 사용하였다. 또한, 경시 변화에 따른 경도차를 알아보기 위하여 Suncaps사의 Rheometer를 사용하였으며, 유화 안정성은 평판 플레이트에 시료를 샘플링하여 유화 분리현상은 육안 판별 법으로 관찰하였다. 최종적으로 zeta potential 값을 측정하여 유화입자의 상 안정성을 관찰하였으며, 경시에 따른 점도 변화를 측정하기 위하여 Brookfield사의 Viscometer를 사용하였다. 또한, SPF를 측정하기 위하여 Solar UV Simulator를 이용하여 임상시험으로 SPF를 측정하여 우수한 SPF효과를 가진 제품을 만들어 산업에 응용하고자 하였다.

### 2.3 W/O 에멀전의 제조방법

W/O에멀전의 제조 방법은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 먼저 유상을 500ml의 비이커에 정확히 계량한 다음 80°C까지 가온 하여 유상을 완전히 용해한 후 온도가 떨어지지 않도록 별도로 보관한다(A상). 그리고 수상을 300ml 비이커에 계량하여 1,3-butylene glycol에 우선 QB를 넣어 충분히 습윤시킨 후 정제수를 서서히 투입한 다음, 80°C까지 가온 하여 별도로 보관한다(B상). (A)상을 Robornics로 1,000rpm으

로 교반 하면서 (B)상을 서서히 투입 교반한다. 이때 가급적 저속 교반을 해야 한다. (B)상을 완전히 투입한 후 약 20분간 교반하고, 교반 속도를 3,500 rpm으로 증가 시켜 약 15분간 교반시켜 완전한 W/O유화상이 될 수 있도록 제조되어야 한다. 이를 서서히 30℃까지 냉각하여 진공 탈포 시킨 후 제조를 완료한다.

W/O 에멀전을 유화할 경우 유상과 수상 겔화제를 사용하는데 있어 최적량이 중요하다. 요구하는 점도를 1년 이상 경과 시에도 그대로 유지시킨다는 점에서 아주 중요한 부분이라 할 수 있다.

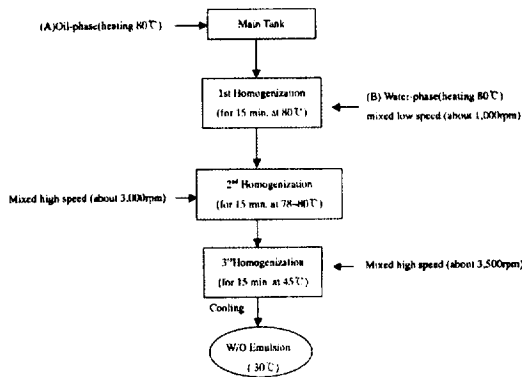


Fig. 1. Manufacturing method for W/O emulsion with titanium dioxide by using gelling agents.

### 2.4 W/O 에멀전의 안정성 평가

W/O 에멀전의 상 안정성을 관찰하기 위하여 W/O 크림(Table I) formula를 만들어 3개(실온, 4℃, 40℃)의 가속 조건하에서 유화의 안정성을 관찰하였다. 1년 동안 경시변화에 따라 경도변화, 분리현상 등을 기기 및 육안 판별 법으로 관찰하였으며, 이를 최종적으로 zeta potential을 측정함으로써 파우더의 합일 현상이나 유상 분리현상 등 W/O에멀전의 상 안정성을 관찰하였다.

### 2.5 SPF평가

### 2.5.1 일반적 SPF 실험방법

SPF를 측정하는 방법은 대한 화장품협회 기준안이 제정되어 그 시험 법에 맞추어 시험하였다. 이 방법은 SPF-290S Analyzer를 이용하는 방법이다. Sample holder에 transpore tape(55.5cm<sup>2</sup>)을 부착한다. 측정시료를 syringe를 이용하여 2mg/cm<sup>2</sup>를 취한다. 그리고 transpore tape을 위에 골고루 펴 발라 준다. 시료 도포 후 15min후에 측정한다. 우선 측정하려는 tape(blank tape)을 먼저 넣고 reference tape을 측정한 다음, 시료를 도포하여 SPF를 기기를 이용하여 측정한다.

### 2.5.2 임상 실험방법

화장품에 있어서 SPF평가 및 평가 방법은 매우 중요하다. SPF측정 방법은 국내 화장품 자율 규약 법안 따라 임상실험으로 측정하였으며, 그 측정 방법은 다음과 같다. 우선, 수술용 장갑을 이용하여 피검자의 등 부위에 시료를 2mg/cm<sup>2</sup>의 두께로 도포한다. 이때 시료의 도포 면적은 24cm<sup>2</sup>이상이 되어야 하며 15분 이상 경과 후 0.66~2.0MED/min이 되도록 25%이상이 되도록 증가 시켜 자외선을 조사한다. 자외선 차단 지수(SPF)는 (1)식에 나타낸 바와 같이 계산하여 산술 평균 값을 반올림하여 정수로 표기하였다.

$$SPF = \frac{MED_p}{MED_u} \quad (1)$$

MED<sub>p</sub> : 시료 도포부위의 최소 홍반량,

MED<sub>u</sub> : 시료 비도포부위의 최소 홍반량

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O에멀전

#### 3.1.1 TiO<sub>2</sub>의 선택

화장품 산업에 있어서 마이크로 이산화 티탄은 여러 종류가 있으며, 그 입자의 크기, 코팅의 종류

Table 1. A Variety of Sunscreen Powder in Cosmetic Grade

Material	Coating substance	Particle size(μm)	Remarks
TiO <sub>2</sub> -350	Non-coating	0.02	Sumitomo
TiO <sub>2</sub> -350-Si	Cyclomethicone	0.02	Sumitomo
TiO <sub>2</sub> M-160	Stearic acid	0.05	Kemira
TiO <sub>2</sub> SSA	Dimethicone	0.03	HanKook Synthesis
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Aluminium oxide	0.20	Miyoshi
Nylon-TiO <sub>2</sub>	Nylon powder	10.00	Creation
Daitopersion-Ti30	Cyclomethicone	0.02	Daitokasei
UV spheres T40/TN	Alkyl benzoate	0.02	Biogenikko

에 따라 각기 다른 특징을 가지고 있다. 최근, UV 차단용 제품에 사용되고 있는  $\text{TiO}_2$ 의 입자는 대략  $0.02\sim 0.07\mu\text{m}$  정도이며, 자외선 방어 효능에 대해서는 UV-B영역( $280\sim 320\text{nm}$ )에서는 입자의 크기( $0.02\mu\text{m}$ 전후)가 작을수록 큰 흡수 띠를 나타내며, UV-A영역( $320\sim 400\text{nm}$ )에서는 입자( $0.07\sim 0.09\mu\text{m}$ )가 큰 것이 큰 산란 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서, 입자의 크기가 작은 것과 큰 것을 혼합 사용함으로써, UV-B.A영역을 동시에 효과적으로 방어 할 수가 있으나 큰 입자의  $\text{TiO}_2$ 의 경우 피부의 투명성이 떨어지므로 자외선 차단용 크림에서는 마이크로  $\text{TiO}_2$ 만 사용하는 것이 보편화되어 있다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 최근의 코팅 되지 않은  $\text{TiO}_2$ , 실리콘 코팅의  $\text{TiO}_2$ , 스테어린산 코팅의  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 처리  $\text{TiO}_2$ , 디메치론 코팅의  $\text{TiO}_2$ 가 사용되고 있으나 완전히 분체의 표면이 개질 되어 있는 것은 아니므로 W/O에멀전의 안정성을 확보하는데 상당한 주의가 필요하다. 또한 이로 인하여 SPF치가 제대로 얻어지지 않는 경우가 많으며,  $\text{TiO}_2$ 의 표면이 광 촉매 활성에 의하여 불포화 결합을 가진 다른 원료를 변질시키기도 하고 피지의 산화를 일으키기도 한다. 위와 같은 분체 표면의 코팅의 불완전성을 고려하여 적절한 유화제와 분산제를 사용해야만 한다.

본 연구에 사용된 파우더는 코팅 된  $\text{TiO}_2$ 중 가장 상 안정성이 우수한 원료를 찾아내기 위하여 별도로 sunblock 크림의 동일 베이스에 각각의 원료를

10%로 고정하여  $45^\circ\text{C}$ 의 인큐베이터에 넣은 후 원료의 합일 현상과 상 안정성을 관찰하였다. 그 결과 상 안정성이 가장 우수한 원료로써 UVspere T40/TN을 사용하였다. 이 원료는 별도의 분산제없이 파우더를 직접 사용하는 것보다 우수한 분산성과 W/O유화의 상 안정성을 위하여, 1차로  $\text{TiO}_2$ 를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 코팅하고, alkyl benzoate를 사용하여 물리적으로 안정화 시킨 원료로써, 분산성이 우수하며, 자외선 차단제의 가용화제로 널리 쓰이는 원료를 선정하였다.

### 3.1.2 W/O 에멀전의 유화 안정성

W/O 에멀전은 일반 O/W에멀전 제형과는 상반되는 메커니즘이며, Fig. 2a에 나타낸 바와 같이 연속상이 오일상, 분산상이 수상으로 피부에 도포하였을 경우, 내수성이 우수하여 피부의 수분을 보호하며, 자외선 차단효과도 O/W제형에 비하여 지속성이 우수한 타입이기도 하다. O/W에멀전은 연속상이 수상, 분산상이 오일상으로 유화입자를 형성하고 있는 에멀전을 말한다(Fig. 2b). 또한, 본 실험에서는 W/O 에멀전에  $\text{TiO}_2$ 를 분산시킨 연속상이 물과 파우더로 구성된 유화상태를 말한다(Fig. 2c). W/O제형은 최근 레저용으로 많이 출시되고 있는 제형 중의 하나로 유화 안정성이 불안하여 상품화에 어려움이 있어 그다지 많이 출시되지는 않고 있는 유화 법이기도 하다.

$\text{TiO}_2$ 가 함유된 자외선 차단용 제품의 유화 안정성은 무엇보다도 중요하다. 유상에 분산된  $\text{TiO}_2$ 에

Table 2. The Composition of W/O Emulsion Using Gelling Agents with Titanium Dioxide

Phase	Composition	Content(%)			Remarks
		Formula 1 (F1)	Formula 2 (F2)	Formula 3 (F3)	
(A) Oil Phase	Cyclomethicone	8.00	8.00	8.00	Emollient
	Cocoglycerides	3.00	3.00	3.00	Emollient
	Cetearyl isononanoate	6.00	6.00	6.00	Emollient
	Cetyl dimethicone copolyol	2.00	2.00	2.00	Emulsifier
	Sorbitan sesquioleate	3.00	3.00	3.00	Emulsifier
	Octylmethoxycinnamate	7.50	7.50	7.50	UV absorber
	Butylmethoxydibenzoylmethane	0.30	0.30	0.30	UV absorber
	Octyltriazone	1.00	1.00	1.00	UV absorber
	Dextrin palmitate(DP)	-	3.00	1.50	Gel agent
Butyl paraben	0.10	0.10	0.10	Preservatives	
(B) Powder	Titaniumdioxide(40% $\text{TiO}_2$ )/C12-13 benzoate	8.00	8.00	8.00	UV block
(C) Water phase	1,3-butylene glycol	5.00	5.00	5.00	Moisturizer
	Glycerin	2.00	2.00	2.00	Moisturizer
	Quaternium-18 bentonite(QB)	1.20	-	0.60	Gel agent
	Sodium chloride	1.00	1.00	1.00	Stabilizer
	Methyl paraben	0.20	0.20	0.20	Preservatives
	Water	Qs	Qs	Qs	-
Total		100.0	100.0	100.0	

의하여 유화력이 저하될 수 있으며, 광 촉매에 의한 불포화 에스터 오일의 산패 현상이나 피부 지질의 과산화를 가속화 시켜 2차 피부 자극을 유발할 가능성이 높기 때문이다. 본 연구에 사용된 오일은 8.0% 실리콘 오일과도 혼화성이 우수하며, 유용성 자외선 차단원료의 용해력을 높일 수 있는 원료인 코코넛 열매에서 추출한 cocoglycerides 3.0%와 cetearyl isononanoate 6.0%을 사용하였으며, 자외선 차단제로서 7.5%의 OMC와 0.1%의 BMDM을 사용하였다. W/O 에멀전의 유화제는 2.0%의 sorbitan sesquioleate와 3.0%의 cetyl dimethicone copolyol을 사용하였으며, 이들의 조성은 오일의 총량의 10~15% 범위에서 유화의 안정성을 고려하여 결정하였으며, 본 처방에서는 가장 안정한 조건에서 설정하였다(Table 2). Table 2에 나타낸 바와 같이 F1, F2와 F3의 3가지 처방에 대하여 W/O 에멀전의 상 안정성을 육안 판별법 및 현미경을 통하여 관찰하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 바와 같이 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O에멀전에서 1년 경과 시 F1의 경우 RT(room temperature)에서는

50%이상 경도가 하락 되는 현상과 40°C에서는 분리현상이 발생되었으며, F2의 경우도 F1의 경우와 동등한 결과를 얻었다. 그러나 F3의 경우 제조 초기의 유화 상태와 동등한 유화 상태를 보인 것으로 보아, 안정한 W/O에멀전을 만들기 위하여는 수상 및 유상 겔화제를 동시에 사용하는 것이 바람직하다고 판단하였다.

3.2 수용성과 유용성 겔화제를 함유하는 W/O 에멀전의 안정성 측정

321 수상 겔화제 QB에 대한 W/O에멀전의 안정성 본 연구에 사용된 수용성 겔화제인 QB를 선정한 이유는 다음과 같다. 우선 이 성분은 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O 에멀전 상에서 증점 효과가 우수한 원료이며, 1,3-부틸렌글리콜과의 스웰링 효과가 우수한 특징을 가진 원료이다. 일반적으로 O/W제형에 가장 많이 사용하고 있는 카보머(carbomer) 등은 TiO<sub>2</sub>에 의한 점도 하락 현상으로 유화의 안정성을 확보하기 위하여는 많은 문제점이 있다. 이것을 해결하기 위하여 QB의 함량을 0.4~1.5%까지 증량하여 W/O 에멀전을 만든 다음, 점도 변화를 관찰하였다.

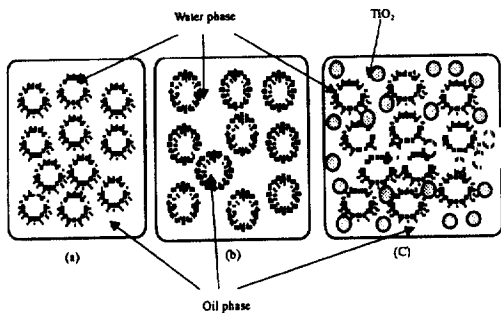


Fig. 2. Structure of various emulsion:(a);W/O emulsion,(b);O/W emulsion,(c);W/O emulsion with TiO<sub>2</sub>.

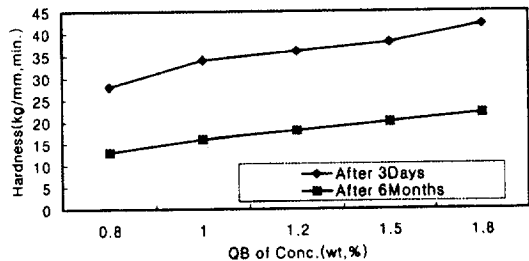


Fig. 3. Hardness of W/O emulsion by using QB(water phase gelling agent).

Table 3. Stability of The W/O Emulsion for 1 Years by Using Gelling Agents

Formula	Condition	0 month	2 month	4 month	6 month	9 month	12 month
F1 <sup>1)</sup>	4°C	O <sup>4)</sup>	O	O	∇ <sup>5)</sup>	∇	X <sup>6)</sup>
	RT	O	O	∇	∇	X	X
	40°C	O	∇	X	X	X	X
F2 <sup>2)</sup>	4°C	O	O	O	∇	∇	∇
	RT	O	O	∇	∇	X	X
	40°C	O	O	X	X	X	X
F3 <sup>3)</sup>	4°C	O	O	O	O	O	O
	RT	O	O	O	O	O	O
	40°C	O	O	O	O	O	O

- <sup>1)</sup>F1: only using water soluble gelling agent, - <sup>2)</sup>F2: only using oil soluble gelling agent,  
 - <sup>3)</sup>F3: together using water and oil soluble gelling agents.  
 - <sup>4)</sup> O: very good stability, <sup>5)</sup> ∇: bad stability, <sup>6)</sup> X: separated oil phase & aggregated TiO<sub>2</sub> and aggregated TiO<sub>2</sub>.

Fig.3에 나타난 바와 같이 0.8%를 함유하는 F1의 경우 경도가 32kg/mm.min이며, 1.2%의 경우 36kg/mm.min, 1.5%의 경우 42kg/mm.min로 함량이 증가할수록 제조후의 경도는 증가하는 것을 알 수 있었다.

그러나 25°C 인큐베이터에서 3개월 경과 시의 경도 변화를 측정된 결과 제조 초기 보다 50%이상 하락 되는 현상을 발견할 수 있었다. 또한, 오일의 분리 현상도 유관 및 현미경 관찰을 통하여 확인할 수 있었다(Picture 1a). 이것은 분산상이 수상의 겔화제 만을 사용할 경우 유화의 안정성을 유지시키기에는 어려움이 있는 것으로 판단되며, 유상 겔화제를 사용해야 될 것으로 사료된다. QB의 함량을 과도하게 사용하였을 경우, 피부에 도포 시 폴리머가 때처럼 밀리는 현상이 나타나므로 적당한 처방 조절이 필요하다. 이는 W/O 에멀전의 유화 안정성을 확보하기 위하여 유상의 겔화제가 필요하다는 것을 실험을 통해 알 수 있었다.

### 3.2.2 유상 겔화제 DP를 함유하는 W/O에멀전의 안정성

W/O 에멀전의 안정화 방법은 유화제 만으로는 장기간 안정도를 확보하기 어려우며, 특히 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O에멀전에서는 연속상인 유상의 겔화제가 반드시 필요하다. W/O에멀전의 상 안정성을 확보하기 위하여 DP를 사용하였다. 유상은 Table 2의 F2의 조성과 동일한 양으로 하여 DP를 1.0 ~ 4.0%의 범위에서 W/O 에멀전을 만들어 경도 변화를 측정하였다. 그 결과 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 DP의 함량이 적은 농도인 DP함량 1.0%의 초기 경도는 38kg/mm.min, 2.5%가 함유될 경우 46kg/mm.min, 3%이상에서는 50kg/mm.min으로 비교적 안정한 W/O에멀전이 형성되었으나, 25°C 인큐베이터에 3개월동안 보관된 W/O 에멀전의 경우, 제조 초기보다 40%정도 하락 되는 현상을 보였다. 또한, DP의 농도가 3%이상에서 현미경 관찰 시의

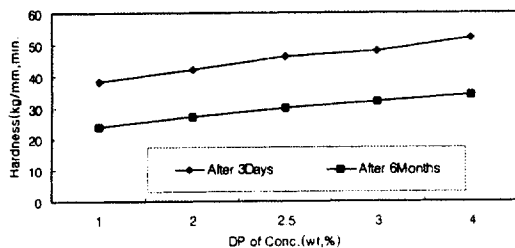


Figure 4. Hardness of W/O emulsion by using DP(oil phase gelling agent).

경도는 일정하게 유지되고 있으나, 분산상인 수상의 입자가 다소 커져 다소 불안정한 유화입자를 형성하고(Picture 1b), 유화 반응 시 경도가 급격하게 증가하여 교반이 잘 되지 않는 단점이 있음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서는 DP의 함량을 2.50%로 고정하여 실험하였다.

### 3.2.3 수상 및 유상 겔화제 모두 함유하는 W/O에멀전의 안정성.

Table 2의 F3에서의 조성으로 수상 및 유상 겔화제를 혼합 사용하여 Fig 2와 같은 방법으로 에멀전을 만든 다음 유화 안정성을 비교 관찰 하였다. 0.6%의 QB와 1.5%의DP를 함유하고, 30%의 TiO<sub>2</sub>를 함유하는 W/O에멀전을 만들어, F1과 F2와의 유화 안정성을 관찰 하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 25°C 인큐베이터에 12개월간 보관하여, 유화 입자를 2개월 주기로 관찰하였다. QB와 DP만을 사용한 W/O 에멀전은 12개월후의 경도가 45%이상 하락 하였으며, QB와 DP를 혼합 사용한 F3의 경우에는 초기 경도 55kg/mm.min에서 12개월 후에도 경도는 53kg/mm.min으로 경도의 변화 없이 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

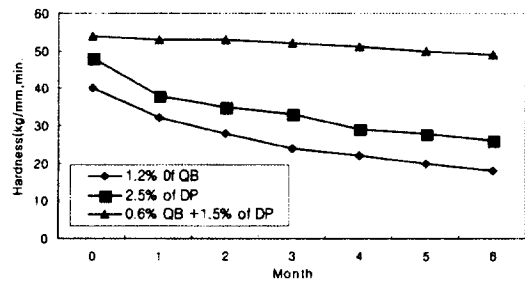


Figure 5. Stability of hardness for W/O emulsion by using QB and DP.

또한, Picture 1의 a, b와 c에서 보는 바와 같이 초기의 유화 입자는 아주 미세 치밀하게 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. Picture 1의 a와 b의 경우, 단지 수상 겔화제 또는 유상 겔화제만 별도로 사용했을 경우의 유화입자를 현미경으로 관찰한 결과 W/O 에멀전의 초기의 유화상태와 입자는 분산 상태가 양호하다는 것이 확인 되었으며, Picture 1c의 경우 1년 후의 유화 입자는 아주 불안정하며, 현미경에서 관찰한 결과에서도 입자가 초기와 유사한 정도로 미세 치밀한 Sun-block 크림 제품이 만들어 졌다.

Picture 1. Photograph of dispersed particle W/O emulsion's stability through observing a microscope of 400 magnifications for one year. (a) : Formula 1, (b) : Formula 2, (c) : Formula 3,

**3.3 Zeta potential에 의한 W/O 에멀전의 안정성 측정결과**

Table 2의 처방에 대하여 경시 변화에 따른 안정성을 관찰하기 위하여 제조 초기부터 12개월 경과 후 각 시료에 대하여 zeta potential 값을 측정하여 W/O에멀전의 안정성 측정한 결과, Fig 6에서 보는 바와 같이 초기F1의 zeta potential (36), F2(42)와 F3(47)의 값을 얻었으나, 1년 후에는 F1의 zeta potential (21), F2(28)와 F3(45)으로 F3의 처방이 가장 높은 값을 얻었다. 이 결과로 보아 수상과 유상 겔화제를 동시에 사용한 처방 F3의 W/O에멀전의 안정도가 가장 우수하다는 것을 입증할 수 있었다. 일반적으로 W/O 에멀전에서 zeta potential 값이 30 이상일 경우에 그 유화시스템은 안정하다고 주장하고 있으며, 그 값이 높을수록 유화계의 분산 안정성도 높다고 화장품 분야에서는 평가를 하고 있다.

**3.4 SPF측정 및 경시 안정성**

**3.4.1 일반실험 방법에 의한 SPF측정결과**

Figure 6. Stability of W/O emulsion by measuring zeta potential.

SPF를 일반적인 실험방법으로 측정하기 위하여 대한 화장품협회의 SPF자율 규약 측정법을 일반 표준 방법으로 하여 실시하였다. 실험2.5.1항의 측정 방법으로서 SPF를 측정한 결과 Fig. 7의 결과에서 보는 바와 같이 제조후의 초기의 평균 SPF값은 F1(32), F2(34)와 F3(35)로 비슷한 수준의 값을 얻었으나, 1년 후의 SPF 값은 각각 21, 24, 32로서, SPF값이 F1과 F2는 급격하게 하락 되는 현상을 보였고, F3의 경우 32로 91.4%이상 자외선 차단 효과가 유지되는 결과를 얻었다. 이것은 F1과 F2의 경우 유화계의 상 안정성이 불안하거나, 일부 TiO<sub>2</sub>가 함유되어 자외선 차단제의 분산성이 나빠지는

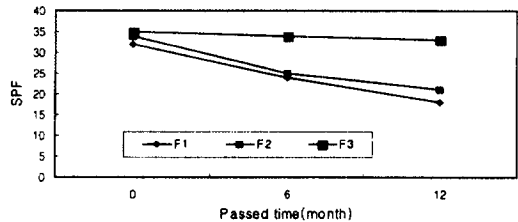


Figure 7. Stability of in-vitro SPF values by SPF-290S analyzer.

현상으로 인하여 SPF값도 떨어지는 것으로 사료된다. 또한, 상 안정성이 불안하면 할수록 zeta potential 값도 떨어진다는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 각 처방에 대한 현미경 입자(Picture 1)에서도 확인되었으며, zeta potential값도 하락되는 현상에 대해서도 다시 한번 입증할 수 있었다. 따라서 W/O에멀전을 만들고자 할 경우, 수상 및 유상 겔화제를 혼합 사용하는 것이 바람직하다는 것을 본 실험을 통하여 알 수 있었다.

**3.4.2 임상시험에 의한 SPF 측정결과**

SPF자율 규약 법에 의하여 임상으로 SPF를 측정하였다. 우선 Erythema UVB & UVA intensity 미터를 이용하여 Multi port Solar Simulator의 각

Table 4. The SPF Value of *in-vivo* Test for 10 Bolunteers

Panel	Sample	Minimal erythema exposure time(min.)	Minimal erythema Exposure time(MED)	MED (mj/cm2)	SPF
KOO	Non-treated	1	1.33	30.24	-
	Standard	4	1.33	111.72	4.00
	Formula 3	19	1.43	719.41	23.79
MOO	Non-treated	1	1.50	31.50	-
	Standard	3.5	2.15	158.03	6.07
	Formula 3	19	2.22	830.030	26.35
KOO	Non-treated	1	1.33	27.93	-
	Standard	3.5	2.50	183.03	6.58
	Formula 3	19	2.08	829.92	29.71
YOO	Non-treated	1	1.66	34.86	-
	Standard	3.5	2.08	152.88	4.39
	Formula 3	19	2.40	957.60	27.47
KOO	Non-treated	1	1.45	30.45	-
	Standard	3.5	2.60	191.10	6.28
	Formula 3	19	2.60	982.80	32.28
YOO	Non-treated	1	1.06	18.48	-
	Standard	3.5	1.06	94.61	5.12
	Formula 3	19	2.08	675.63	36.56
TOO	Non-treated	1	1.45	30.45	-
	Standard	3.5	2.60	121.80	4.00
	Formula 3	19	2.60	1092.00	35.86
MOO	Non-treated	1	1.50	31.50	-
	Standard	4	1.98	166.32	5.28
	Formula 3	18	2.50	945.00	30.00
SOO	Non-treated	1	2.08	43.68	-
	Standard	4	2.60	218.40	5.00
	Formula 3	17	2.60	928.20	21.25
JOO	Non-treated	1	2.08	43.68	-
	Standard	4	2.08	174.72	4.00
	Formula 3	19	2.08	1037.40	23.75
TOTAL	-	-	-	-	27.30

Probe의 자외선 강도를 6단계로 조정하고(25%증감, 예 2.0, 1.6, 1.28, 1.04, 0.83, 0.66MED/min)1분 동안 자외선을 조사하였다.

자외선을 조사 후, 20~28시간 경과 후에 erythema의 발생정도를 관찰하여 최소 홍반량(MED:minimal erythema dose)을 구했다. 각 실험 대상자를 그룹 당 10명으로 하여 SPF 실험의 FDA 표준 물질인 homosalate 80% 로션 및 W/O선 블록 크림 제품을 2.0 $\mu$ /cm<sup>2</sup>의 용량으로 도포한 30분 후에 일정 강도의 자외선을 조사하고, 24시간 후에 그 반응을 관찰하여 각 시료의 자외선 차단지수를 위에서 측정한 MED를 바탕으로 산정하였다. 이때의 표준 물질의 경우 SPF값이 4이상 나와야 한다. *In-vivo*측정은 파우더가 함유된 W/O에멀전의 안정성이 가장 우수한 F3에 대해서만 실시하였다. 처방 F3에 대한 SPF계산 식은 (1)식에 나타난 식에 의하여 산술 평균치로 구하였다. 표준 시료로써 homosalate 8%함유한 로션 샘플에서는 평균 SPF가 5.072를 얻어 본 시험이 적합하다는 것을 확인하고, 20~30대 피검자 10명을 대상으로 하여 SPF를 측정한 결과를 Table 4에 나타난 바와 같이 평균 SPF 27.30의 값을 얻었으며, *in-vitro*로 측정한 값이

32보다 5정도 낮은 값을 얻었다. 그 이유는 기계적인 방법보다 임상실험에서 측정 오차가 어느 정도 있는 것으로 사료되며, 화장품 업계에서는 SPF20이하에서는 일반적인 실험방법, 그 이상에서는 임상 실험으로 측정한 결과만을 인정해 주고 있다.

이와 같은 결론으로 보아 파우더가 함유된 W/O 에멀전을 안정하게 만들고자 할 경우, 수상 및 유상 겔화제를 동시에 적절히 사용하여 파우더의 분산 안정성을 도모하고, 유화상태를 장기간 보존하는 방법으로써 가장 좋은 방법 중 하나일 것으로 사료된다. 또한, 이 연구를 통해 화장품 산업에 크게 이바지 할 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

마이크로 파우더인 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O 에멀전을 좀더 안정하게 만들기 위하여 수상 겔화제와 유상 겔화제를 적절하게 사용함으로써 안정화 시키고자 하였다. W/O에멀전을 베이스로 하여 제조한 sun-block크림을 만드는데 있어, 사용된 유화제는 20%의 sorbitan sesquioleate와 30% cetyldimethicone



copolyol을 사용하였다. 파우더는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 코팅 된 TiO<sub>2</sub>를 alkyl benzoate에 분산시킨 8.0%의 UV-spenseT40/TN를 사용함으로써 파우더를 별도 롤밀 처리 없이 분산 안정화된 원료를 발굴하여 사용하였다. 이를 동일한 베이스로 하여 W/O에멀전을 안정화 시키기 위한 최적 조건 및 이에 따른 평가 결과는 다음과 같다.

1. W/O에멀전의 사용된 겔화제는 수상 또는 유상 겔화제를 각각 사용하는 것 보다 혼합 사용하는 것이 더 안정한 유화상을 얻을 수 있었으며, 수상 겔화제인 QB의 함량은 0.6%, 유상 겔화제인 DP는 1.5%를 혼합하여 가장 안정한 W/O에멀전을 만들 수 있었다.
2. 수상 겔화제만 사용하였을 경우와 유상 겔화제만을 단독으로 사용하여 TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O에멀전을 제조하였을 경우, 이들의 안정성을 1년 동안 현미경을 통해 관찰한 결과, F1(수상 겔화제만 사용)과 F2(유상 겔화제만 사용)에서는 25℃에서 1년 경과 후의 입자상태는 아주 불안정한 상태로 파우더의 일부 응집현상, 오일 분리로 인한 입자의 커짐 현상을 확인할 수 있었으며, F3(수상&유상 겔화제 혼용사용)에서는 제조 초기와 1년 경과후의 W/O에멀전의 안정성(유화의 입자 상태, 오일의 분리현상, 파우더의 분산 상태)은 아주 미세 치밀하게 유지되어 안정화된 것을 확인하였다. 따라서, 수상 및 유상 겔화제를 혼합 사용하는 것이 W/O 에멀전의 상 안정성에 크게 좌우 한다는 것을 확인할 수 있었다.
3. TiO<sub>2</sub>가 함유된 W/O 에멀전의 안정성을 측정하기 위하여 3가지 처방에 대하여 1년 경과 후 zeta potential값을 측정한 결과, 초기F1의 zeta potential (36), F2(42)와 F3(47)의 값을 얻었으며, 1년 후에는 F1의 zeta potential (26), F2(32)와 F3(45)으로 F3의 처방이 가장 높은 값을 얻었다. 이 결과로 보아 수상과 유상 겔화제를 동시에 사용한 F3의 처방의 유화의 안정성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다.
4. 3가지 처방에 대하여 SPF를 측정한 결과 제조 초기의 평균 일반적인 실험결과의 SPF값은 F1(32), F2(34)와 F3(35)로 동등한 수준의 일정한 값을 얻었으나, 1년 후의 SPF 값은 각각 21, 24, 32로 F1과 F2는 급격하게 하락 되는 현상을 보였으나, F3의 경우 32로써 91.4%이상 지속되

는 것으로 나타났다. 또한, 유화 안정성이 가장 우수한 처방 F3에 대하여 20대이상 10명에 대하여 임상으로 SPF를 측정한 결과 27.30이었다.

이와 같은 결과로 보아 마이크로 TiO<sub>2</sub> 파우더가 함유된 W/O 에멀전을 안정하게 만들고자 할 경우, 수상 및 유상 겔화제를 동시에 적절히 사용하여 파우더의 분산 안정성을 도모하고, 유화상태를 장기간 보존하는 방법으로써 가장 좋은 방법 중 하나일 것으로 사료된다. 본 F3처방을 응용하여 현재 제일제당의 식물나라 sun-block 크림 SPF27제품으로 생산되고 있으며, 화장품 산업에 있어 이 이론이 폭 넓게 활용될 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. 조완구, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 9(2), April, 261-267(1998)
2. *US Patent*, 5,925,364
3. *US Patent*, 4,793,826
4. 이성준, 윤명석, 강세훈, *大韓化粧品學會誌*, 21-1, 19-37(1995)
5. 권경옥 외5명, *新化粧品學*, 도서출판도화기술, 서울, p176-183(1997)
6. *US Patent*, 5,362,418
7. 박선규 외6명, *大韓化粧品學會誌*, 25(1), 23-36(1999)
8. *US Patent*, 5,567,426
9. *US Patent*, 5,783,176
10. *US Patent*, 5,914,100
11. *US Patent*, 4,714,566
12. *US Patent*, 5,985,177
13. *US Patent*, 4,720,353
14. *US Patent*, 4,216,201
15. *US Patent*, 5,849,274
16. M.W. Brown and E. Galley, *Cosmetics & Toiletries*, 102, 102-106(1987)
17. Masato. Tagawa, Junichi Nakamura, *Fragrance Journal*, May, p55-61(1999)
18. T.ogawa, H.Kaminaga, H.Kakishima and T. Yoneya, *香粧會誌*, 116(286-89), (1992)
19. Emi Tada, Michiyo Maruyama and Yoko Todoroki, *香粧會誌*, 16(3), 149-152(1992)