

액화 석유가스를 이용한 냉각 화장품 개발

박 찬 익* · 배 원 · †김 화 용

*대구한의대학교 화장품공학과, 서울대학교 응용화학부/화학공정신기술연구소
(2003년 7월 30일 접수, 2003년 8월 19일 채택)

Development of the cooling effect skincare product using LPG as propellant

Chanik Park* · Won Bae and Hwayong Kim

*Department of Cosmetic Engineering, Daegu Haany University, 290
Yugok-Dong, Kyungsan, Kyungbuk, 712-715, Korea
School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National
University, Seoul 151-742, Korea
(Received 30 July 2003 ; Accepted 19 August 2003)

요 약

에어졸 제품에 주로 사용되어왔던 프레온 가스는 오존층 파괴 등의 나쁜 영향으로 인해 액화석유가스(LPG)로 대체되었다. 따라서 본 연구에서는 프레온 가스가 아닌 액화석유가스를 이용하여 피부에 냉감 효과를 줄 수 있는 화장품을 개발하였다. 냉감 효과는 분사할 때 형성되는 얼음의 지속력에 의해 결정되었으며 얼음의 성장 관찰을 통해 최적의 원액 처방과 액화석유가스의 혼합비율을 선정하였다. 원액의 처방에서는 향을 가용화시킨 스킨타입으로 제조했으며 투명 내압용기를 이용하여 원액과 액화석유가스의 유화안정성을 평가하였다. 액화석유가스의 성분비(프로판:이소부탄:노말부탄)는 원액을 분사할 때 생성되는 얼음의 성장에 가장 큰 영향을 미쳤으며 프로판 가스의 함량이 높을 경우 분사압력이 높아 생성되는 얼음이 분사압력에 의해 부서지는 현상이 생겨 일정한 부피의 얼음을 얻기가 어렵게 된다. 실험결과 프로판 가스의 함량이 3%미만이고 이소 부탄 가스의 함량이 20%이상이며 노말 부탄 가스의 함량 60%이상일 경우 최적의 얼음이 생성되었다. 또한 원액과 액화석유가스의 혼합 비율도 얼음 생성에 큰 영향을 미쳤으며 액화 석유가스의 양을 원액의 양을 기준으로 최소한 50% 이상 사용할 경우 얼음이 생성되었다.

Abstract - Freon gas has been replaced with LPG in the cosmetic industry because of its bad effects on environment. In this paper, skincare product with a cooling effect was developed using LPG as propellant. A cooling effect is obtained by the ice which is formed through spraying. Ice formation is affected by the composition of LPG and most of all, the high content of propane gas in the LPG results in the irregular surface of ice formed because of its high vapor pressure. Also the ratio of LPG to skincare solution affects the formation of ice.

Key words : Aerosol, LPG, Skincare product, Propellant, Vapor Pressure

I. 서 론

에어졸은 물리화학적으로 '기체 중에 고체 또는 액체의 미립자가 분산하고 있는 콜로이드 상태'를 말한다. 최초로 개발된 살충제, 헤어스프레이가 본래 의미로서의 에어졸이지만 가스의 압력을 이용하여 내압 용기로부터 액 등을 토출하는 제품도 총칭하여 에어졸이라 부른다. 현재 에어졸 제품은 기능의 편리성에 의해 화장품에 널리 이용되고 있다. 이러한 에어졸의 분사제(Propellant)로는 크게 압축가스와 액화가스의 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 압축 가스(compressed gas)는 질소가스, 탄산가스 등의 상온, 저압 하에서는 액화되지 않는 가스를 말한다. 용기에 압축된 상태로 충전된 가스는 원액에 용해하지 않고 원액상부의 기상으로부터 압력을 가하는 작용을 한다. 액화가스와 비교하여 상용성, 반응성, 가연성 등의 문제는 없으나 사용함에 따라서 용기내의 압력이 저하되기 때문에 화장품용 에어졸 설계에 있어 특수 밸브 및 버튼의 검토가 필요한 단점이 있다. 액화가스(Liquefied gas)는 상온에서 기체로 존재하고 가압함에 따라서 용이하게 액화하는 가스로 밀폐된 용기 내에서 액체와 기체가 공존하기 때문에 안정한 압력이 얻어지는 장점이 있다. 액화 가스 중 프레온(chlorofluorocarbon)은 일반적으로 분자가 염소, 불소, 탄소, 수소로 구성되며 저비점인 물질을 총칭하는 것으로 안정성, 불활성, 안전성의 면에서 여태까지 화장품용 에어졸 제품의 분사제로서 널리 이용되어 왔다. 그러나 특정 프레온 가스는 오존층 파괴의 원인이 되는 것으로 판명되어 세계적으로 사용금지 추세이며 현재 특정 프레온 가스의 대체로서 오존층 파괴 등의 환경에 나쁜 영향을 미치지 않는 프레온 가스의 개발이 진행되고 있다. 이와는 별도로 최근에는 액화 석유 가스(LPG)를 이용하여 화장품용 에어졸을 만드는 연구가 널리 진행되고 있다. 액화 석유 가스를 분사제로 사용하는 경우 저급 탄화수소인 프로판, 부탄, 펜탄의 배합비율에 따라 압력을 조절하여 사용한다. 비교적 가격이 싸고 냄새도 적은 장점이 있지만 가연성 가스이고 인화성이 강하므로 화장품용 에어졸의 원액처방이나 밸브 선정 및 액화 석유 가스 조성에 따른 내부 압력을 조정하여 분사시의 세기와 분사량을 조절하여 안전성을 높이는 연구가 필요하다[1,2].

본 논문에서는 액화 석유가스의 물리적 성질을 이용하여 액화 석유 가스와 일정 시간동안 유화될 수 있는 원액을 제조한 후 이 원액의 냉각 상태에 영향을 주는 액화 석유 가스의 조성비와 양에 대해 알아보았다.

II. LPG를 이용한 냉각 화장품

여름철 피부에 발생하는 문제점으로는 열에 의한 모공이 확대되고 피지분비가 왕성해지고 땀이나 열 및 빛 등에 의해 화끈거림이 증가하고 피부염증이 빈발한다. 그 결과 여성의 경우 화장이 쉽게 들뜨고 정돈이 안되며 피부가 거칠어지고 민감해지는 등의 문제들이 발생된다. 이러한 여름철 더위로 인한 갖가지 피부 문제점을 해소하기 위해 분사시에 접촉 표면에서 일시적으로 얼음이 어는 화장수를 개발하였다. 이때 냉감 효과를 부여하기 위한 분사제로서 프로판 가스의 함량이 적은 액화 석유가스를 이용하였으며 이러한 냉감 효과에 의해 일시적으로 모공이 수축되고 피지 분비가 조절되는 효과를 얻을 수 있다.

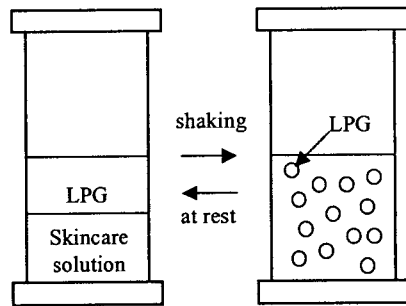


Fig. 1 Schematic diagram of emulsification process.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 원액을 넣은 용기에 액화 석유가스를 주입한 후 용기를 상하로 흔들면 백탁 현상이 나타나며 유화물이 생성된다[3]. 이 유화물은 시간의 경과와 함께 분리되며 원액 내의 계면활성제 및 폴리올 농도에 따라 분리되는 시간이 달라지게 된다. 즉 분리되는 시간이 짧으면 용기에서 분사될 때 단독으로 분사되어 얼음이 얼게 되는 확률이 낮아지게 된다. 따라서 용기에서 완전히 분사될 때까지 원액과 액화 석유가스가 유화상태를 유지하여야 균일한 얼음이 분사 후에 생성된

다. 용기에서 분사된 후 일정 시간 동안 얼음 상태를 유지할 수 있는 정도의 유화안정성은 주로 계면활성제의 양과 폴리올의 양에 따라 좌우된다. 그러나 유화된 상태로 존재하는 시간을 늘리기 위해 계면활성제의 양을 증가시키면 피부 자극이 증가하는 문제가 발생된다. 이때 유화물은 O/W 형태의 유화물이 생성되는데 이는 HLB 값이 높은 계면활성제를 사용하였기 때문[4]으로 분사된 후 기화되는 액화 석유가스 유화물의 내부로부터 기포의 형태로 분리되는 현상으로부터 확인 할 수 있다.

이러한 액화 석유가스를 화장품용 에어졸 제품에 이용할 때 고려해야 할 사항으로는 크게 캔의 부식, 안정성, 고온에서의 물리적 안정성(캔의 변형, 폭발 등의 방지), 원액(액화 가스와 함께 분사되어 얼음으로 열게 되는 원액)의 완전 분사를 가능하게 하는 것 등을 들 수 있다. 이중 캔의 부식 안전성은 액화 석유가스 보다는 원액의 성분이 더 큰 영향을 미치는 반면 캔의 물리적 안정성이나 원액의 완전 분사 여부는 액화 석유가스의 성질에 크게 의존한다. 따라서 액화 석유가스의 물리적 성질(혼합물의 증기압, 액상밀도 등)에 대한 정확한 정보와 지식을 이용하여 제품의 안정성을 확보할 수 있고 제품 개발의 시간을 단축 할 수 있다.

III. 실험 방법

3.1. 원액의 제조

본 연구에서 사용한 화장수의 주요 구성 물질을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 polyoxyethylene (40 moles) hydrogenated castor oil(이하 POE(40) HCO, Nikkol)은 계면활성제로 사용하였으며 향을 가용화시키는 역할을 수행한다[5]. 그리고 glycerin(LG화학)과 propylene glycol(SK주식회사)은 보습을 목적으로 사용된 폴리올의 일종이다. Ethanol(대한주정)은 POE(40) HCO 를 용해시키는 동시에 향을 가용화 시키기 위해 사용되었으며 propyl paraben(이놀렉스,미국)은 방부제로서 사용되었다. 이 성분들을 이용한 원액의 제조 방법은 Fig. 2에 나타내었다. 물은 Milli Q Plus system을 이용하여 정제하였으며 물의 계면장력은 71.9 mN/m로서 문헌치와 일치하였다[6]. 정제된 물과 glycerin, propylene glycol 등을 40℃에서 혼합 용해시

킨 후 여기에 POE(40) HCO 과 ethanol, propyl paraben 을 균일하게 용해시킨 액을 첨가한 후 10분간 다시 섞어준다. 이후에 28℃까지 냉각시키고 압력용기에 투입하고 분사제인 액화 석유가스를 충전한다.

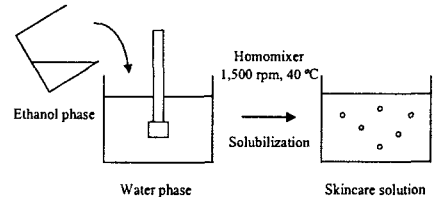


Fig. 2 Preparation procedure of skincare solution.

Table 1. Skincare formulation.

Ingredients	contents (wt%)
Ethanol(95%)	10.0
POE(40) HCO	1.0
Propyl paraben	0.2
Fragrance	0.2
D. I. water	73.6
Glycerin	10.0
Propylene glycol	5.0

3.2. 액화 석유가스 성분비 및 사용량 결정
분사제로서 사용한 액화 석유가스는 성분비 및 원액양 대비 액화 석유가스의 사용량이 원액의 결빙상태에 직접적인 영향을 끼치게 된다.

Table 2. Composition of LPGs which were used in this experiments.(unit : wt%)

Sample	A	B	C
propane	40	30	3
iso-butane	-	70	37
n-butane	60	-	60

이에 대한 영향을 살펴보기 위해 Table 2에서 나타낸 것과 같은 조성이 다른 액화 석유가

스를 주입하여 압력을 측정하였으며 또한 화장 솜 표면에 분사 후 결빙되는 원액의 성상을 살펴 보았다.

B의 경우 에어졸 화장품에서 일반적으로 사용하는 액화 석유가스의 조성이며 A와 C의 경우는 본 연구를 위해 프로판 가스의 비율이 다르게 설정한 액화 석유가스이다.

아울러 주입한 원액 양 대비 사용한 액화 석유가스의 양이 원액의 결빙상태에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Table 3에 나타낸바와 같은 조성으로 원액과 액화 석유가스를 투명 내압용기에 충전하여 평가하였다.

Table 3. Composition of aerosol. (unit : wt%)

Sample	1	2	3	4	5
LPG	25	33	50	67	75
Solubilized skincare	75	67	50	33	25

3.3. 피부냉감효과 실험

분사제로서 액화 석유가스를 사용하고 Table 1에 나타난 원액 처방을 이용하여 화장 솜에 10초간 분사하여 얼음을 생성한 후 이 화장 솜을 피실험자의 얼굴 피부에 약15초간 마사지 한 후 30초 단위로 얼굴 피부의 온도를 측정하였다. 피실험자 수는 20명이었으며 습도가 50%이고 실내온도가 20℃로 유지되는 항온항 습실에서 30분간 미리 대기한 후 측정에 임하였다.

IV. 결과 및 토론

4.1. 액화석유가스의 영향

원액의 제조시 계면활성제는 1)초기 원액의 균일한 제조 및 2)액화 석유가스와의 혼합시 일정시간 동안 균일한 상을 유지시켜 주는 역할을 수행한다. 즉 초기 원액의 제조시 물에 녹지 않는 성분인 유용성 향을 균일하게 분산시키기 위해 사용하는데 POE(40) HCO를 선택한 이유는 다음의 Table 4에 나타낸 바와 같이 저독성 저자극성을 가지고 있어 인체에 안전하기 때문이다[7,8,9].

POE(40) HCO의 함량에 따른 원액과 액화 석유가스의 분리 시간을 측정하기 위해 원액과 추진제인 액화 석유가스를 투명 내압 용기에 넣고 아래위로 두 상이 섞이도록 여러 차례 흔든 후 원액과 액화 석유가스가 분리되는 시간

을 측정하면 POE(40) HCO의 양이 0.5wt%이하일 경우 5초 미만의 분리 시간이 나타났으며 POE(40) HCO의 양이 1.5wt% 이상일 경우 15초 이상의 분리 시간을 나타내었다.

Table 4. Cytotoxic effect of surfactants.

Surfactant	IC ₅₀ ¹⁾
Sodium lauryl sulfate(SLS)	0.0025
POE(20) sorbitan monostearate(Tween-60)	0.06
POE(40) HCO	3.0

1) IC₅₀(Inhibitory Concentration 50) : the concentration of drug required to reduce the virus' growth in cell culture by 50%

이렇게 흔든 후 원액을 분사하는 시간을 측정한 결과 평균분사시간이 10초 이하이어서 원액에 사용한 계면활성제의 양을 1.0wt%로 결정하였다. 원액에 사용한 ethanol, glycerin 및 propylene glycol 등도 원액과 액화 석유가스가 섞이는데 일정한 역할을 수행하지만 가장 큰 영향을 미치는 계면활성제의 양을 제외하고는 일반적인 원액에서 사용하는 양을 선정하여 사용하였다. 그리고 분사제로서 사용한 액화 석유가스는 용기 내에 들어있는 원액을 외부로 분사시키는 역할을 하며 또한 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 원액 내부에 유화된 상태에서 함께 배출된 후 기화하며 기화열을 원액로부터 빼앗아 남아있는 원액을 열계만드는 역할을 수행한다. 이때 액화 석유가스의 성분비 및 원액 양 대비 액화 석유가스의 사용량은 원액의 결빙상태에 직접적인 영향을 끼치게 된다.

Table 2에 나타난 실험에서 시료 A 가스 및 B 가스는 Fig. 3의 a) 에서와 같이 불균일한 표면의 얼음이 생성된 반면에 시료 C 가스를 사용한 경우 b) 에서와 같이 표면이 균일한 얼음이 생성되었다. 이는 각 가스의 조성에 따른 증기압차이에 의해 설명될 수 있다. 즉 시료 A 가스 및 시료 B 가스의 경우 프로판 가스의 함량이 높아 시료 C 가스 조성보다 높은 증기압을 나타낸다. 그 결과 시료 A 및 시료 B 가스 조성에서는 부드럽게 얼어있는 원액이, 계속 분사되어 나오는 원액 압력에 의해 표면이 파괴되어 매우 불규칙한 표면이 형성된 것으로 보이며 시료 C 가스 조성의 경우 분사압력이 낮아 후에 분사되는 원액의 압력이 시료 A 및

시료 B 가스에 비해 상대적으로 낮아 앞에 분사되어 얼어 있는 원액 표면을 파괴시키지 않고 그 위에 새로운 얼음층으로 존재하게 되므로 고온 표면의 얼음이 얼게 된다. 얼음이 어는 화장품(냉각 화장품)에서 분사 후 생성된 얼음의 성상은 미적인 면이나 사용성 면에서 매우 중요하므로 가능한 한 표면이 거친 얼음보다는 부드러운 표면의 얼음이 선호된다. 따라서 본 제품과 같이 얼음이 어는 화장품을 제조하기 위해서는 분사제로서 가능한 한 증기압이 낮아 원액을 분사하는 압력이 낮은 액화 석유가스를 사용해야 하며 이를 위해서는 프로판 가스의 함량이 낮고 부탄 가스의 함량이 높은 가스를 사용해야 한다.

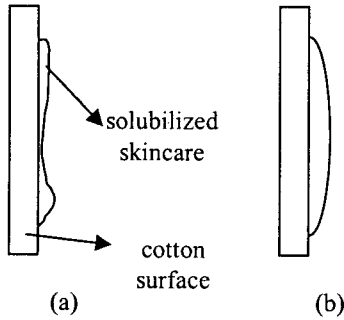


Fig. 3 Schematic diagram of iced solubilized-skincare.

한편 액화 석유가스의 조성과 아울러 사용한 원액의 양에 대한 액화 석유가스 사용량도 중요하며 Table 3에 나타난 조성으로 분사할 때 분사된 원액의 성상을 살펴보면 시료 1 조성물의 경우 원액이 분사되면서 얼음이 얼지 않고 원액 원액이 액체의 액화 석유가스와 함께 분사된 후 액화 석유가스가 휘발하는 형태를 나타내었다. 시료 2 조성물의 경우 분사시에는 얼음이 어는 듯 했으나 2초 내에 액상으로 변해서 얼음의 지속력이 매우 낮았다. 시료 3 조성물의 경우 생성된 얼음의 지속시간이 10 - 15 초 정도였으며 시료 4 조성물의 경우에는 얼음의 지속시간이 30 - 45 초 정도로 나타났다. 시료 5 조성물의 경우 얼음의 지속시간이 60 - 80 초 정도로 나타나 액화 석유가스의 함량이 높을수록 분사 후 생성되는 얼음의 지속시간이 길어짐을 알 수 있었다.

이때 얼음의 지속시간이 너무 짧으면 얼음이 어는 화장품으로서의 역할 수행이 어려워지

며 얼음의 지속시간이 너무 길면 피부에 자극이 될 소지가 있어 적절한 얼음 지속 시간과 피부 온도 변화 곡선으로부터 30초 이내의 시간 동안 얼음이 지속될 경우 피부 상태에 가장 적합함을 알 수 있었다.

이처럼 얼음의 지속성을 향상시키기 위해 액화 석유 가스의 양을 증가시켜야 하며 이와 별도로 가스의 성분비를 조절함으로써 얼음의 지속성을 증가시킬 수 있다. 노말 부탄 가스는 프로판 가스 및 이소 부탄 가스와 비슷한 기화열을 가지면서도 가장 높은 기화 온도를 갖는다. 따라서 생성된 얼음의 지속성을 향상시키기 위해서는 노말 부탄 가스의 함량이 높은 액화 석유 가스를 사용해야 한다. 왜냐하면 분사 후 생성된 얼음의 온도는 영하 20℃ 이하로 측정되었으며 일단 얼음이 생성된 후 주위와의 온도차에 의해 온도가 상승하면서 액상으로 변하기 전인 영하 0.5℃ 근처에서 노말 부탄 가스가 기화하기 시작[10]해서 주위의 원액으로부터 기화열을 빼앗으며 낮은 온도로 유지시켜 주기 때문이다. 이 사실은 얼음이 녹을 때 계속적으로 액상으로 존재하던 액화 석유 가스가 온도가 상승하면서 마치 기포가 생성되듯이 계속적으로 기화하는 현상으로부터 알 수 있다.

본 논문에서 사용한 액화 석유 가스를 이용하여 제조한 화장품을 화장솜에 분사하여 생성된 얼음을 피부에 마사지한 후 시간의 경과에 따른 피부 온도 회복을 살펴볼 때 Fig 4.와 같은 결과를 얻었다.

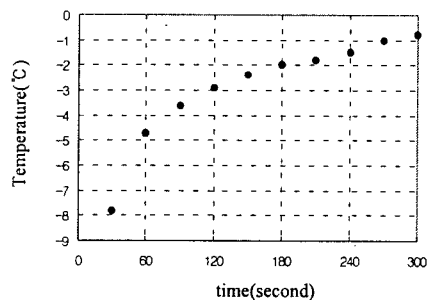


Fig. 4 Temperature change with time after application of cotton pack with iced skincare solution.

피부에 마사지한 후 60초 내에서는 피부온도가 약 영하 5℃이하에 머물러 있다가 점차로

시간이 경과하면서 피부 온도가 상승함을 알 수 있다. 피부에 마사지한 후 약 5분이 경과할 때까지 피부 온도가 영하에 머물러 있는 것으로 보아 실내온도가 20℃로 유지되고 있다는 사실을 감안한다면 피부 냉감 효과가 우수함을 알 수 있다.

4.2. 액화 석유가스와 용기의 안정성

분사 후 생성되는 얼음의 성상을 일정시간 이상 지속시키기 위해서는 원액 양에 대한 가스의 함량을 높여야하며 이를 위해서는 용기의 안정성 확보가 필수적이다. 일반적으로 액화 석유 가스를 추진제로 사용하여 에어졸을 만들 때 캔 용기를 주로 사용한다. 본 논문에서 사용한 원액의 처방처럼 물이 많이 사용되는 경우 부식문제로 인해 알루미늄 캔을 주로 사용하는데 본 논문에서 사용한 알루미늄 캔의 압력은 50℃에서 13atm이하가 되도록 고압가스 안전관리법에 규정되어 있다. 따라서 온도별 압력을 측정할 때 캔의 변형압력을 초과해서는 안 된다. 본 논문에서 사용한 액화 석유가스의 온도별 압력을 측정하면 Table 5 와 같다.

Table 5. Vapor pressure of LPG(sample C) at various temperatures.

Temperature(℃)	Pressure(atm)
5	2.5
25	3.3
50	6.0

Table 5 에서와 같이 50℃에서도 증기압이 6atm 정도여서 캔의 변형압에 훨씬 못 미침을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용한 액화 석유 가스의 경우 노말 부탄 가스의 함량이 상대적으로 높아 증기압이 낮았지만 프로판 가스의 함량이 높은 액화 석유 가스를 사용할 경우에는 이러한 캔 변형 압력이 넘지 않도록 유의할 필요가 있다.

V. 결 론

LPG를 이용한 얼음이 어는 화장품을 개발 하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 분사제로서 액화석유가스를 사용할 경우

줄-뜸순 효과를 이용하여 원액을 얼게 하는 제형을 얻을 수 있다.

2) 냉감 효과를 지속시키기 위해서는 액화 석유가스의 양을 증가시켜야 하며 노말 부탄의 함량이 높을 경우 냉감효과의 지속성이 향상된다.

3) 원액을 얼려서 얼음을 만들 경우 분사압력이 이미 생성된 얼음의 성상에 영향을 주게 되므로 가능한 한 증기압이 낮은 액화 석유가스를 사용하는 것이 유리하다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부 BK21 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Ikeda, Tessaku, *化粧品學*, 南山堂, (1971)
- [2] 김덕록, *화장품과 화장품*, (1997)
- [3] Clarence A. Miller, P. Neogi, *Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker, New York, USA, (1985)
- [4] Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, (1988)
- [5] Sydney Ross, Ian Douglas Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley, New York, USA, (1988)
- [6] Timmermans, J., *Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier, New York, USA, (1950)
- [7] 배덕환, 신재섭, "Translucent Microemulsion의 제조 공정과 안정성", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 17(3), 167-173, (2000)
- [8] 이승헌, 정태석, "피부장벽의 이해", *The JSBR*, 1, 8-21, (1999)
- [9] 심창구, 정연복, 강영숙 공역, *약물송달학*, 한림원, (1998)
- [10] Reid, R.C., J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, (1997)