

겔 작용에 의한 퀴터늄-18 헥토라이트를 사용한

Water-in-Oil 에멀전의 안정화 기술

김 인영[†] · 조춘구¹ · 이주동

엔프라니(주) 피부과학연구소 · 숭실대학교 환경·화학공학과¹

Stabilizing Technology of Water-in-Oil Emulsification with Quaternium-18 Hectorite by Gelling Action

In-Young Kim[†] · Choon-Koo Zhoh¹ · Joo-Dong Lee

Skin Science Institute and R&D Center, Enprani Co., LTD, Incheon, 400-103, Korea

¹*Dept. of Chemical & Environmental Eng. Soongsil Univ., Seoul, 156-743, Korea*

E-mail : kimiy@enprani.com

Abstract : This study is described the stabilizing technology of water-in-oil (w/o) emulsion and the mechanism of emulsification with quaternium-18 hectorite (Q-18 HTRT) by swelling action. When Q-18 HTRT is dispersed in oil, it swells and constructs card-house structure adding ethanol, and formation of water phase is caused by hydrogen bonding. The gelling activities of Q-18 HTRT were excellent such as mineral oil, squalane, cetostearyl isononanoate, isostearic acid, cetyl octanoate, octyl dodecanol and so on. Especially, when oil gel containing Q-18 HTRT passed one to three times by Roll mill. It made the W/O emulsion cream (W/O-ECRM) having 2.0 w/w% of Q-18 HTRT and also produced the control sample (control) including 3.0 w/w% of cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone. The stability of after 24 weeks, Hardness of W/O-ECRM dropped 7.48%, whereas hardness of control went down 57.71%. As a result of these test emulsification of W/O-ECRM is superior compared with control. In cosmetic, Q-18 HTRT can use as suspending agent, oil adsorbent, emulsifying agent, dispersing agent, viscosifier and pigment.

Key words : bentonite, emulsification, water-in-oil, gelling agent, hardness, stability

1. 서 론

점토 광물류에 속하는 벤토나이트 (bentonite), 몬모릴로나이트 (montmorillonite), 헥토라이트 (hectorite) 등은 물, 알코올류, 유화제 (emulsifiers)와 오일에 분산하였을 때 팽윤(swelling)이 되는 특성을 가지는 것으로 알려져 있다^{1)~3)}. 벤토나이트는 주 구성 광물인 몬모릴로나이트가 갖는 여러 가지 독특한 물리, 화학적 특성에 의해 여러 산업 분야에서 광범위한 용도를 갖는 중요한 산업광물 자원중의 하나이다⁴⁾. 이 것들의 용도로서 시추용이나 유지 정제용 등이 있고, 소량의 수요처이나 고부가가치 용도로써 제약, 화장품, 피복제, 촉매제, 흡착제 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다⁵⁾. 특히, 유기 벤토나이트는 도로산업이나, 플라스틱, 인쇄 잉크제 등 유기계제품의 첨가제로 넓게 응용되고 있다⁶⁾. 국내에서의 이 분야에 대한 연구를 살펴보면 돈윤승⁷⁾ 등은 국내의 자연산 벤토나이트를 확인하고, Ca^+ 계를 Na^+ 로 전환시킨 벤토나이트를 개발하여, 플라스틱 충전제로 사용할 수 있도록 하였으며, 유성구⁸⁾ 등은 프로필렌/클레이 박리형 나노 복합체의 제조에 관하여 연구하였다. 이들은 나노 복합체료를 만들기 위하여 Na^+ -몬모릴로나이트를 옥타데실트리메틸암모늄 브로마이드로 치환시킨 후, 아민기를 도입하여 maleicanhydrid가 graft 중합된 프로필렌 올리고머와 반응을 통하여 제조하는 방법에 대하여 보고하였다. Michihiro Yamaguchi^{9),10)}는 팽윤 점토 광물의 포접작용으로 Na형 몬모릴로나이트에 의한 비이온 계면활성제의 포접과 유성 gel의 생성에 관한 연구를 수행 하였다. 이¹¹⁾는 Na형 몬모릴로나이트의 층간에 비이온 계면활성제가 포접 됨으로써 유동 파라핀의 오일 중에 팽윤하여 안정한 gel화가 생성된다고 보고하고 있다. Masanobu Onikata¹²⁾는 4급 암모늄염을 흡착하여 층 표면에 유기 벤토나이트가 유기용제중에 팽윤하여 유기계에서의 레올로지 조정제로 화장품에 응용했다고 보고하고 있다. 또한, Keizo Ogino¹³⁾는 최근 에멀전의 기술과 진보라는 주제로 점토광물류를 이용한 에멀전 기술의 유화 메커니즘을 밝힌바 있다. Keizo Suzuki¹⁴⁾는 팽윤성 광물군인 스�멕타이트와 합성 스�멕타이트의 수상 gel화력에 대하여 비교 실험한 결과를 보고한 바 있다. 벤토나이트나 헥토라이트, 등의 점토 광물류는 화장품 산업에 다양하게 사용되고 있다^{15)~18)}. 화장품 산업에서 에멀전을 조제할 때 반드시 사용해야만 하는 것이 유화제이다. 이 유화제를 고 농도로 사용할 경우, 피부자극이 있을 수 있으며, 에멀전 제품이 주류인 제품을 만들기 위해서는 유화제는 아주 중요한 성분이기도 하다. 본 연구에서는 일반 유화제를 사용하지 않고, 유화기능을 발휘하는 성분을 찾아 미량을 사용함으로써 피부 자극을 최소화할 수 있는 방법에 대하여 다년간 연구를 수행하여 왔다. 따라서 화장품 산업에 있어서 gel화제와 유화기능을 가진 Quaternium-18 hectorite (이하 Q-18 HTRT)를 사용하여 W/O 에멀전을 만드는 방법에 대하여 연구하였다. 또한, 이 성분이 어떤 메커니즘에 의하여 에멀전이 생성 되는지를 밝히고자 하였으며, 각종 오일들에 있어서의 gel화력을 연구하였다. Q-18 HTRT를 사용하여 Water-in-oil 에멀전 크림을 조제하여 유화반응 및 유화입자를 구조적으로 분석하였으며, control로 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone의 유화제를 사용하여 동일한 조성으로 크림을 만들어 경시에 따른 안정성을 시험한 결과를 보고한다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 시약은 의약품 또는 화장품용 등급의 원료를 사용하였고, W/O 에멀전을 조제하기 위하여 유화제는 quaternium-18 hectorite (이하 Q-18 HTRT; Elements, USA)를 사용하였다. 보습제로는 glycerin (Henkel, Germany), 1,3-butylene glycol (이하 1,3-BG; Dical, USA), Na-hyaluronate (이하 Na-HA, Bioland, Korea)를 사용하였다. 유연제로 cyclomethicone (이하 CMC; Dow corning, USA), isononyl isononanoate (이하 ININ; Kokyu alcohol, Japan), capric/caprylic triglyceride (이하 CCTG; Kokyu alcohol, Japan), dimethicone (이하 DMC; Dow corning, USA), mineral oil (이하 MO; Penreco, USA), isostearic acid (이하 ISA; Kokyu alcohol, Japan), microcrystalline wax (이하 MCW, Strahl &Pitsch), tocopheryl acetate (이하 TA; Roche Swiss)를 사용하였다. 또한, Q-18 HTRT의 반응물로 propylene carbonate (Tokyo kasei kogyo Co., LTD., Japan)과 ethanol (Sigma)을 사용하였다. Control 유화제로 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Glodschmidt, Germany)를 사용하였다. 기타 본 연구에 사용된 모든 약품은 의약품 및 화장품용 원료를 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다.

2.2 기기

유화장치로 T.K Robomics (Tokushu Kika Kogyo, Co., Japan)를 사용하였고, 분산 장치로 Agi mixer (한양공업(주), 한국)를 사용하였다. Q-18 HTRT의 분산이 잘 되도록 3단 Roll mill (Kaxakt, Germany)을 사용하였다. 유화입자를 관찰하기 위하여 현미경 (model LSP-13, Russia)을 사용하였다. Gel화력을 측정하기 위하여 Sun Rheo Meter (Sun Scientific co. LTD., Japan) 경도 측정기를 사용하였다.

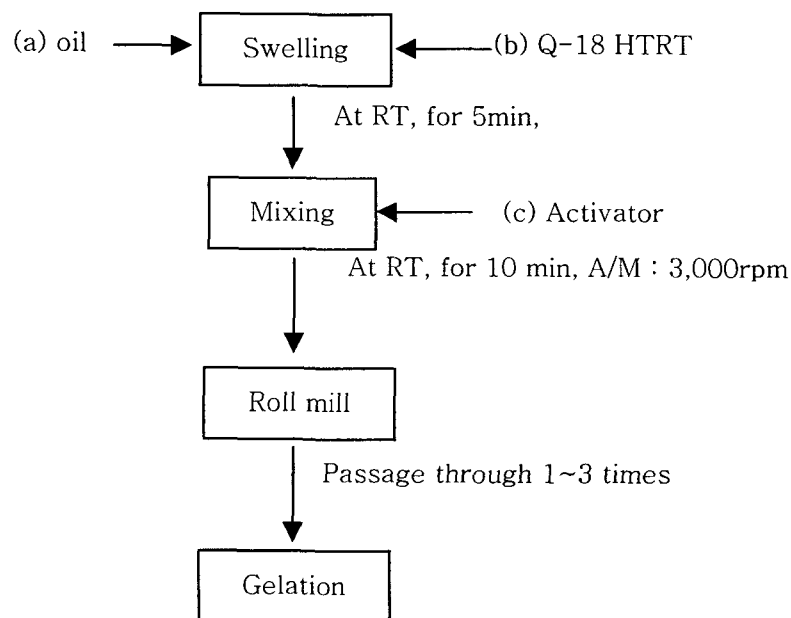


Fig. 1. The manufacturing method of swelling activity with quaternium-18 hectorite containing oil, RT: room temperature, A/M : Agi mixer.

Table I. Physical Properties of Clay for Bentonite and Hectorite

	Hectorite	Bentonite
Chemistry	Mg-based	Al-based
Platelet	Elongate	Equidimensional
Dispersed particle size	0.8 x 0.08 x 0.001 microns ¹	0.8 x 0.8 x 0.001 microns ¹
Swelling ability	35 X	15 X
Color	Light pink to tan	Gray to green
Iron	0.2%	2.3%
Viscosity (at 5%)	100,000 Ps	750 Ps

¹ dispersed particle size : width x length x height

Table II. Composition of Water-in-Oil Emulsion Cream with Q-18 HTRT and Normally W/O Cream with Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone

Phase	Ingredients	Content (w/w%)	
		W/O-ECRM ¹	Control ²
(A) Oil phase	Quaternium-18 hectorite (Q-18 HTRT)	2.00	2.00
	Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone	-	3.00
	Carprylic/carpric triglycerides (CCT)	2.00	2.00
	Isononylisononanoate (ININ)	3.00	3.00
	Cyclomethicone (CMC)	6.00	6.00
	Dimethicone(DMC)	5.00	5.00
	Isostearic acid (ISA)	2.00	2.00
	Mineral oil (MO)	8.00	8.00
	Isopropyl myristate (IPM)	3.00	3.00
	Microcrystalline wax (MCW)	2.50	2.50
	Tocopheryl acetate (TC)	0.1	0.1
(B) Water phase	1,3-Butylene glycol (1,3-BG)	7.00	7.00
	Glycerin	3.00	3.00
	Na-hyarulonate (Na-HA, 1% soln.)	2.00	2.00
	NaCl	0.80	0.80
	D.I water	to 100	to 100
(C) Activator	Ethanol	5.00	5.00
	Water	2.00	2.00
Total		to 100.00	to 100.00

W/O-ECRM¹ : water-in-oil emulsion cream with Q-18 HTRT

Control² : generally water-in-oil emulsion cream with cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone

2.3. Q-18 HTRT의 gel화력 실험

Gel화력 실험을 위한 실험방법은 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 보는 바와 같이 gel형성을 위한 방법으로 여러 종류의 오일 (a)에 (b)의 10.0~12.0 w/w%의 Q-18 HTRT를 혼합한다. 여기에 반응물인 0.1~0.5 w/w%의 ethanol을 첨가한 다음 Agi mixer로 5분간 충분히 분산시키면 gel이 형성되며, 좀더 gel화력을 증가시키기 위하여 3단 Roll mill을 이용하여 1회에서 3회 통과시키면 미세한 gel이 형성된다. 이러한 방법으로 화장품에서 가장 많이 사용하고 있는 여러 가지 oil류에 대하여 gel화 정도를 측정하였으며, 이 결과를 바탕으로 다른 유화제를 사용하지 않고 최적의 W/O 또는 W/Si 유화타입의 크림을 조제하였다.

2.4. Q-18 HTRT를 사용한 W/O 에멀전 크림조제

Q-18 HTRT만을 사용한 W/O 에멀전 형태의 크림을 조제하였다. 이 제형은 화장료에 있어서 피부의 사용성이나, 질감 등을 고려하여 여러 가지 오일을 선택적으로 사용하여 안정한 water-in-oil emulsion cream (이하 W/O-ECRM)에 대한 조성을 Table II에 나타내었다 W/O-ECRM을 조제하기 위하여 유화제로 Q-18 HTRT를 사용하였다. 유연제로써 CCT, ININ, CMC, DMC, ISA, MO, IPM, MCW를 사용하였다. 또한 보습제로 glycerin, 1,3-BG, Na-HA를 사용하였으며, 안정화제로 TA, NaCl, ethanol, PC를 사용하였다. 500 g의 W/O-ECRM의 조제는 Table I의 함량대로 (A)상과 (B)상을 각각 정확히 계량하여 70~75°C까지 가온 용해한 다음, (A)상에 (B)상을 서서히 투입하면서 Agi mixer를 이용하여 1,500 rpm으로 10분간 분산한다. 여기에 (C)상을 첨가하고, 다시 3,000~4,000 rpm으로 10분간 고속으로 교반시켜 완전한 크림이 형성될 때까지 충분히 분산시킨다. 이 시료를 30°C까지 냉각하여 제조를 완료하였다. Control도 이와 동일한 방법으로 조제 하였다. 제조된 W/O-ECRM의 pH는 6.12 ± 0.3 ($n=3$, SD), 경도는 32.1 dyne/cm^2 이었으며, control 역시 pH는 6.17 ± 0.26 ($n=3$, SD), 경도는 27.8 dyne/cm^2 로 유화 안정도를 측정하기에 적합한 물성을 얻을 수 있었다.

2.5. 안정도 측정방법

2.5.1 Q-18 HTRT의 gel화에 의한 경도측정

실험 2.3항의 gel화 방법을 이용하여 Q-18 HTRT가 각각의 oil의 종류에 따라 gel화력에 대하여 경도를 측정하였다. 경도의 측정방법은 내경 6 cm, 높이 10 cm인 투명한 둥근 플라 스틱병에 기포가 들어가지 않게 담아 1일간 숙성한 후 Sun Rheo Meter를 이용하여 경도를 측정 하였다. Gel화력은 여러 가지 oil중 주요 성분만을 선정하여 실험하였다. 경도측정에 사용된 adaptor는 두께 0.2 mm, 원지름이 1 cm인 것을 사용하였으며, 속도는 120 mm/min., 깊이는 200 mm/min로 고정하여 측정하였다. 경도 (hardness)의 계산은 아래 (1)과 (2)식을 적용하여 계산하였다.

2.5.2 W/O 에멀전 크림의 안정성 측정

W/O-ECRM의 물성도 위에서 언급한 방법과 동일한 방법을 적용하였으며, 경도 측정기를 사용하여 경도로서 측정하였다. 이 기기를 이용하여 경도를 측정하는 방법을 아래 (1)과 (2)식에 나타내었다.

$$\text{Strength} = \frac{G}{a} \text{ dyne/cm}^2 \text{ -----(1)}$$

$$\text{Hardness} = \frac{G \cdot L}{l \cdot a} \text{ dyne/cm}^2 \text{ -----(2)}$$

L = Original sample height

l = Compression distances

G = Stress (g x 980) dyne/cm²

a = adaptor area

경도를 구하는 식은 우선 (1)식으로부터 adaptor의 면적과 stress로부터 strength를 구하고, (2)식에 대입하여 경도를 측정한다. 유화의 안정도를 관찰하기 위하여 제조 즉시 측정하고, 2주일 간격으로 24주간 실험하였으며, 현미경 관찰을 통해 유화입자 크기의 변화를 24주간 관찰 하였다. 안정도의 유의차 분석은 아노바 t-test를 통해 통계적 유의성을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Q-18 HTRT의 특징과 유화 메커니즘

3.1.1. Q-18 HTRT의 구조적 특징

일반적으로 헥토라이트는 Table I에서 보는 바와 같이 벤토나이트와 비교해 볼 때, 구조적, 성분적인 차이를 가지고 있다. 헥토라이트는 주로 Mg을 베이스로 하여 구성되어 있고, 분홍색의 파우더로 그 모양은 가늘고 길며, 크기는 0.8 x 0.08 x 0.001 μm이다. 팽윤력은 자기 체적의 약 35배 이상 커지며, 5.0 w/w%의 헥토라이트를 팽윤할 때 약 100,000 cP의 점도가 형성된다. 한편, 벤토나이트의 특징은 Al을 베이스로 하고, 그 모양은 넓은 판자모양을 가지고 있으며, 회색의 파우더로, 크기는 0.8 x 0.8 x 0.001 μm이다. 팽윤력은 자기 체적의 약 15배 정도 커지며, 5.0 w/w%의 벤토나이트를 팽윤시킬 때, 약 750 cP의 점도가 형성 된다.

Q-18 HTRT는 헥토라이트에 4급 암모늄에 수소를 대신하여 2개의 CH₃기를 치환하고, 나머지 수소를 대신하여 스테아릴(C₁₈H₃₇)기를 치환하여 quaternary 구조를 형성시켜 유기 변성시켜 얻은 물질이다. 이 물질에 대한 분자구조의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. MgO를 베이스로 한 헥토라이트가 4급 암모늄에 알킬기를 치환하는 구조로써, 유기변성 시킨 Q-18 HTRT를 만들 수 있다. 이 물질의 특징은 유용성 물질에 대하여 강력한 흡유력을 가지고 있으며, 물을 흡착하는 성질도 크게 가지고 있다. 이러한 특징 때문에 일종의 유화력을 가

질 수 있다. Q-18 HTRT는 여러 개의 판자가 겹겹이 뭉쳐있어 oil만으로 gel화가 균일하게

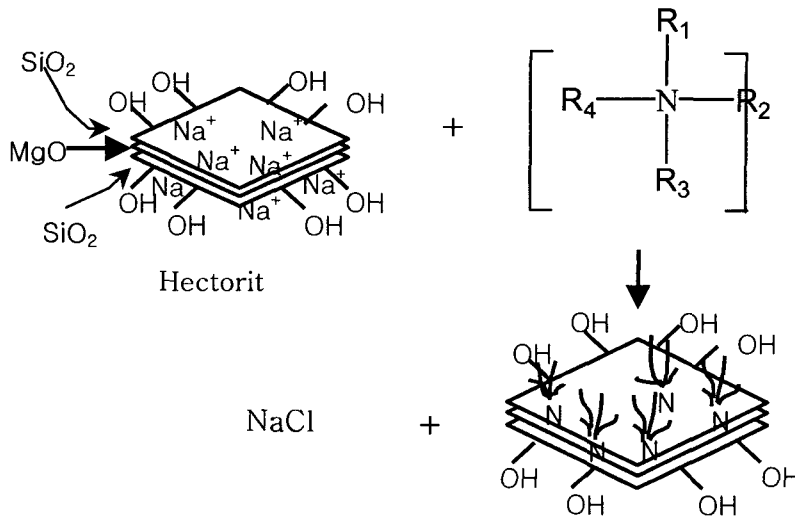
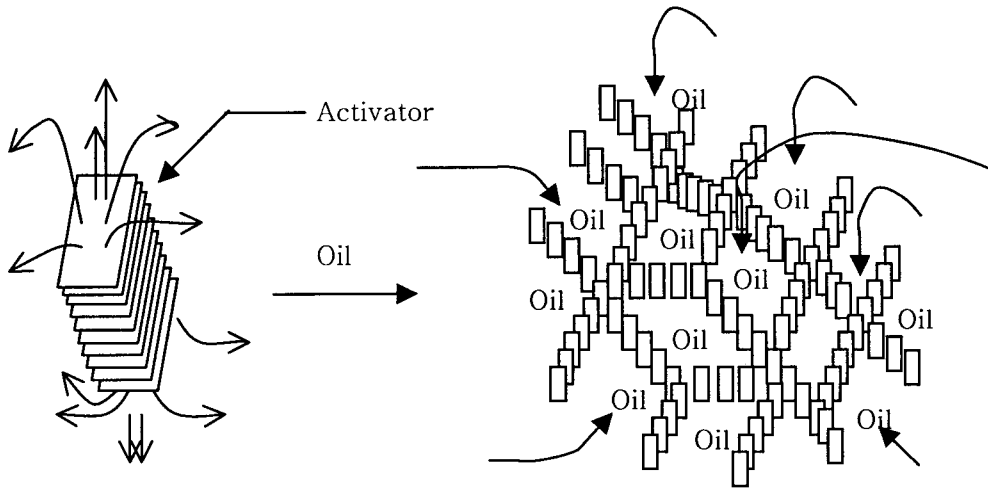


Fig. 2. Schematic diagram of quaternium-18 hectorite synthesizing bentonite and quaternary ammonium, R₁:CH₃, R₂:CH₃, R₃:C₁₈H₃₇, R₄:C₁₈H₃₇.

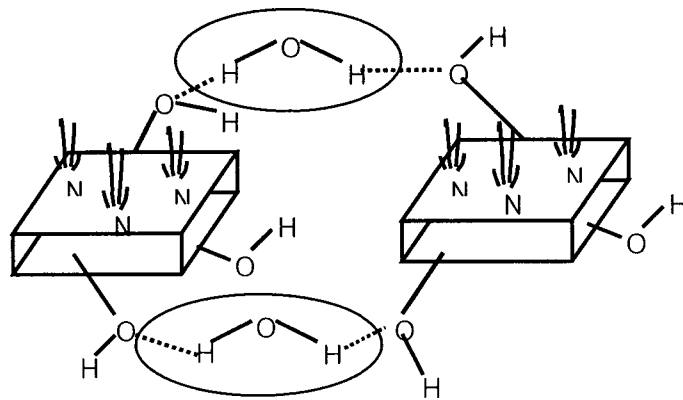
형성될 수 없어, 오일의 흡유력을 증가시키기 위하여 propylene carbonate, ethanol, triethyl citrate나 일종의 유화제 등의 activator를 첨가한다. 이 activator에 의하여 여러 겹의 Q-18 HTRT가 벌어지면서 많은 양의 오일을 흡유할 수 있다. 이와 유사한 이론은 Keizo^{13,14)}가 Na형 몬모릴로나이트를 사용하여 오일의 흡유력에 대하여 밝힌 이론과 동일하다고 사료된다.

3.1.2. Q-18 HTRT의 유화 메커니즘

Q-18 HTRT의 유화 메커니즘은 Fig.3의 모식도로 나타내었다. Fig.3의 (a)는 오일을 gel화시키는 메커니즘이며, (b)는 수상을 gel화하는 이론을 나타내었다. 일반적으로 Q-18 HTRT는 카드를 수 십장 쌓아 놓은 구조를 형성하고 있다. 우선 오일을 gel화하는 방법으로 여러 겹으로 붙어있는 Q-18 HTRT에 activator로 ethanol, propylene carbonate, triethyl citrate나 특정의 유화제를 넣으면 붙어 있던 파우더 입자들이 떨어져 나와 마치 카드와 같은 모양의 집을 만드는 것처럼 넓게 만들어진다. 이것을 통칭 “카드하우스 (card house)”라 칭한다. Fig.3의 (a)와 같은 구조로 배열되어 그 사이로 다양한 오일을 흡유시켜 gel을 형성시킬 수 있다. 본 연구에서는 피부 자극성을 고려하여 activator로써 ethanol만을 가지고 실험하였다. 또한, Fig.3 (b)의 그림에서 보는 바와 같이 물은 Q-18 HTRT의 외부로 -OH들이 배열되어 있어, 이 -OH 그룹과 H₂O와 수소결합을 하여 물을 holding 할 수 있다. 오일의 흡유력은 극성, 비극성의 오일의 특성에 따라 달라지며, 오일의 분자량이나, potential에 따라서도 gel 활성이 각기 달라질 수 있다고 예측된다. Fig.4는 Table II의 W/O-ECRM에 대한 유화형성의 모식도이다. Fig.4에서 보는 바와 같이 분산상이 H₂O이며,



(a) Card-house structure of a lot of oil by gelling reaction with Q-18 HTRT.



(b) Structuring mechanism of water phase by hydrogen bonding on swelling reaction with Q-18 HTRT.

Fig. 3. The schematic diagram of hydrogen bonding mechanism and swelling structure in W/O-ECRM with Q-18 HTRT.

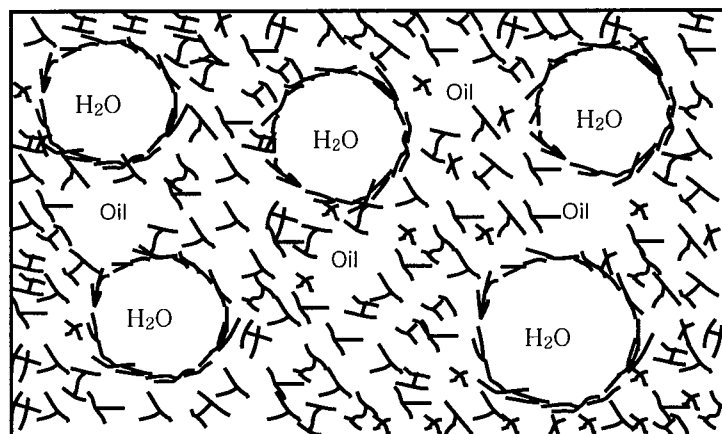


Fig. 4. Schematic diagram of water-in-oil emulsion cream swelling Q-18 HTRT, \blacktriangle : fine particles of Q-18 HTRT.

연속상은 oil phase로 된 유중수적형의 유화구조를 형성한다. Oil의 연속상에 Q-18 HTRT가 분산되어 oil을 팽윤하며, 수상의 -OH들까지 수소결합을 일으켜 안정한 유화 구조를 생성한다는 것을 보여주는 그림이다. 또한, 일반적인 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone을 사용하여 조제한 에멀전도 동일한 구조를 형성하나, gel의 형성이 되지않아 충분한 점도의 형성이 어려웠으며, 이를 위하여 별도의 gel화제를 넣어주어야 하는 단점이 있었다. Q-18 HTRT를 사용한 W/O 에멀전 시스템에서는 별도의 gel화제의 사용이 필요하지 않으며, 유화제의 기능도 같이 가지고 있어 별도의 유화도 필요하지 않은 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 gel화가 잘 되는 성분과 잘 되지 않는 성분을 복합적으로 사용하여 적정한 gel화력을 가질 수 있으며, 충분한 유화력을 가질 수 있도록 조성하였다.

Table III. The Gelling Activities of Q-18 HTRT by Measuring Hardness

Oils	Gelling activity	Hardness (dyne/cm ²) ¹
Mineral oil (MO)	◎	412
Squalane	◎	187
Cetostearyl isononanoate (CI)	◎	465
Isostearic acid (ISA)	◎	568
Cetyl octanoate (CO)	◎	342
Octyl dodecanol (OD)	◎	325
Isononylisononanoate (ININ)	○	178
Carprylic/carpric triglycerides (CCT)	○	43
Isopropyl myristate (IPM)	○	62
Decyl oleate (DO)	○	54
Octylmethoxycinnamate (OMC)	△	17
Macademia nut oil (MNO)	△	23
Alkyl (C ₁₂₋₁₃) benzoate (AB)	△	32
Jjoba oil (JO)	△	24
Cocoglycerides (CG)	△	16
Olive oil (OO)	△	22
Butylene glycol dicarpylate dicaprte (BGC)	△	14
Dimethicone (DMCN)	×	6
Cyclomethicone (CMC)	×	7

¹ Measuring condition : diameter : 20 cm, thickness : 2 mm, speed : 120 mm/min, depth : 20 mm/min., n=3. Gelling activity : ◎ : excellent, ○ : good, △ : normal, × : bad.

3.2. Q-18 HTRT의 Oil의 gel화력과 현미경 입자 관찰

3.2.1 Q-18 HTRT의 Oil gel화력

Gel화력은 실험2의 2.3항에 의거 실험하였으며, Fig.2의 gel화 방법에 따라 여러 종류의 오일에 대하여 gel화력을 측정하였다. 각각의 오일에 대하여 12.0 w/w%의 Q-18 HTRT를 넣어 총량이 100 w/w%가 되게 한 다음, 팽윤반응을 거쳐, ethanol과 PC를 넣어 Agi mixer로 10분간 분산하고, 이것을 1~3회까지 Roll mill로 분산시켜 gel화력을 측정하였다. 여러 오일의 gel화력 측정 결과를 Table III에 나타내었다. Gel화력이 가장 큰 것을 “◎”, 보통인 것을 “○”, 조금 약한 것을 “△”, 나쁜 것을 “x”로 표시하였다. Table III의 결과에서와 같이 MO, squalane, CI, ISA, CO는 gel화력이 우수한 성분이었으며, ODC, ININ, CCT, IPM, DO는 보통의 gel화 특성을 가지고 있었다. 또한, OMC, MNO, AB, JO, CG, OO는 낮은 gel화 특성을 가지고 있는 반면, DMC, CMC의 경우, 일시적으로 gel이 형성 되었다가 분리되는 현상이 나타났다. 실리콘계에서는 어떤 activator를 사용하더라도 분리현상이 일어났다. 이 성분에 대하여 gel이 형성되도록 하려면 파우더의 함량을 증가하는 방법은 있을 수 있다.

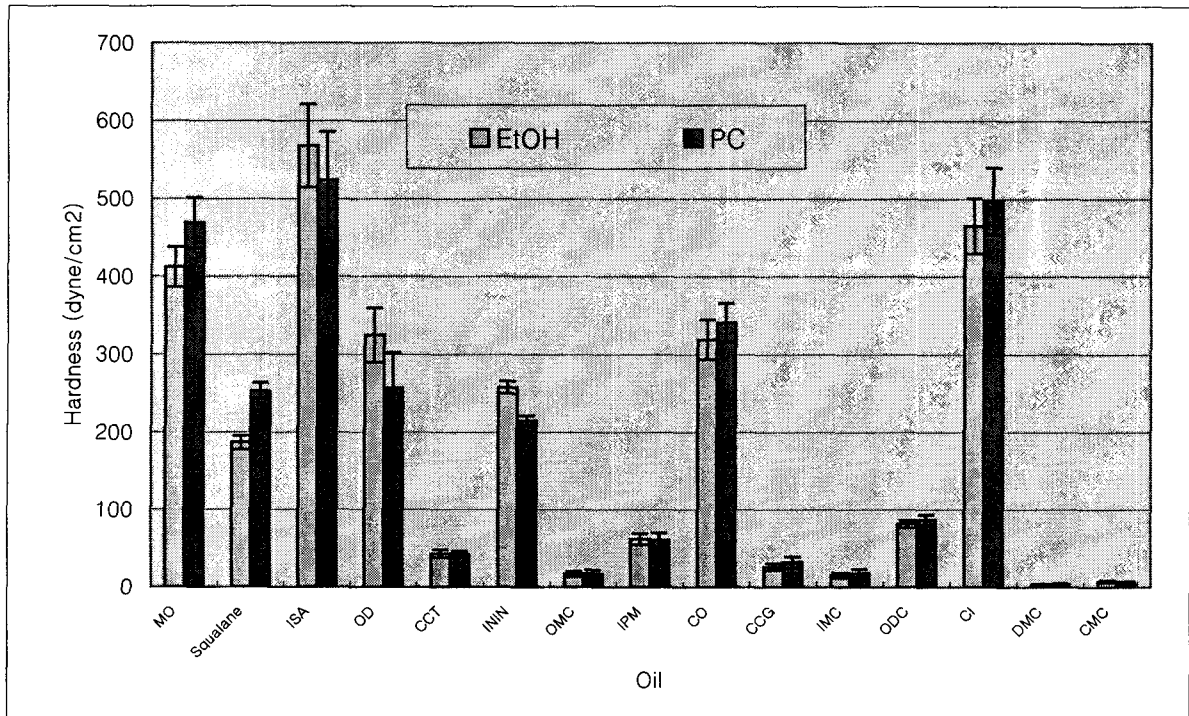
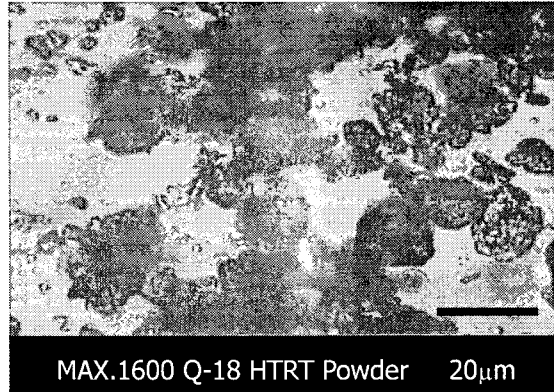
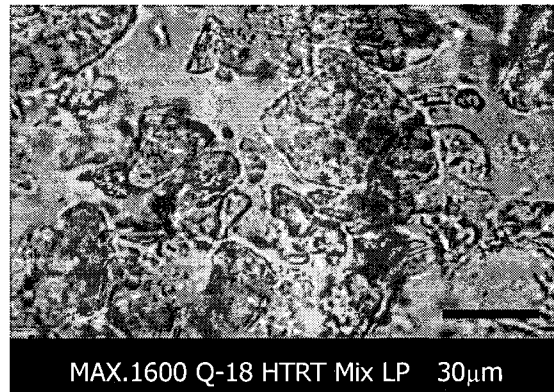


Fig. 5. Hardness of oil with Q-18 HTRT with mixing ethanol at the treated three times to the Roll mill. Showed bars was S.D, n=3.

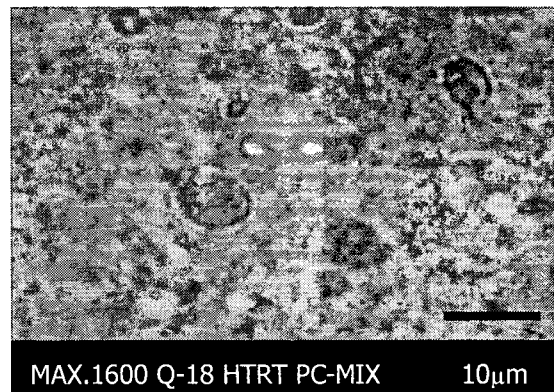
Fig.5는 현재 화장품 산업에서 주로 사용하고 있는 오일에 대한 gel화력을 나타낸 그래프이다. 본 연구에서는 activator로 ethanol과 PC, 2 성분에 대하여 gel화력을 측정하였다. Fig.5에서 보는 바와 같이 ISA, OD, ININ등에서는 activator로 ethanol을 사용했을 때 gel화가 잘 생성 되었으며, MO, Squalane, CO, CI 등에서는 PC를 넣었을 때가 gel이 잘 생성되었다. Activator의 종류에 따라 혹은 오일의 특성에 따라 gel형성이 각기 다르게 나타나는



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Photograph of microscope of Q-18 HTRT gelling activity. (a); particles of Q-18 HTRT, max 1,600, (b); particles of Q-18 HTRT with LP, max 1,600, (c); particles of Q-18 HTRT with LP put ethanol, max 1,600.

데, 그 이유는 본 연구에서는 밝힐 수가 없었다. 오일의 극성에 따라서도 달라질 수 있으며, 오일의 분자량, 분자 구조적인 차이에서도 변화가 있을 것으로 추정된다. 본 연구에서는 안전성을 고려하여 PC를 사용하는 것을 배제하였다. Table III와 Fig. 5 비교하여 분석해 본 결과 경도의 경향성이 유사한 결과를 얻었으며 표준편차도 실험 횟수에 따라 다소 크게 나타나 있는 것을 알 수 있었다.

3.2.2 Q-18 HTRT의 현미경 입자관찰

Fig.6에서는 Q-18 HTRT을 현미경을 통해 1,600배의 배율로 확대하여 관찰한 사진이다. Fig. 6의 (a)는 현미경을 통해 Q-18 HTRT의 파우더를 관찰한 사진으로 입자가 크고 불규칙한 것을 알 수 있었고, (b)의 경우 MO에 혼합하여 단순히 Agi mixer로 3분간 분산시킨 사진이다. 오일이 팽윤되어 크게 커져 있음을 알 수 있다. 또한, (c)는 activator로 ethanol을 혼합하여 이지 믹서로 10분간 분산한 시료의 현미경 사진이다. 사진에서와 같이 균일하지는 않지만 gel이 잘 형성되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 MO에 12 w/w%의 Q-18 HTRT과 0.5% ethanol을 넣고 10분간 이지 믹서로 분산한 다음, 3단 Roll mill을 사용하여 1회부터 3회까지 처리한 후, 현미경 입자를 2,600배로 확대 관찰한 사진이다. Fig.7에서 보는 바와 같이 처리된 (a)는 Q-18 HTRT가 oil을 팽윤하여 큰 입자와 함께 불규칙하게 약 40 μm 크기로 크게 형성됨을 알 수 있었고, 3단 Roll mill로 1회(b) 처리, 2회(c) 처리, 3회(d) 처리한 시료에서의 현미경 입자는 10 μm 이하의 크기로 아주 균일한 gel이 형성하였음을 알 수 있었다. 이 시료에 대하여 경도를 측정해 본 결과, 1회에서 3회 처리 시 412에서 425 dyne/cm^2 로 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 본 결과에서와 같이 3단 Roll mill 처리는 1회 정도로 처리하여도 양호하나, 제품의 품질을 고려하여 3회까지 처리하여 사용하였다.

3.3. Q-18 HTRT를 사용한 W/O 에멀전 크림의 안정성

유중수적형의 에멀전에서 일반적으로 사용해야 하는 유화제를 사용하지 않고, Q-18 HTRT만을 사용하여 W/O-ECRM을 만들 수 있는 이론은 국내에서는 그다지 찾아보기 어렵다. 본 연구를 통하여 유화제와 gel화 특성을 동시에 가지고 있는 Q-18 HTRT를 사용하여 유화제가 없는 에멀전을 만들 수 있었다. Table II의 W/O-ECRM에 제시된 조성이 유화제를 사용하지 않고 안정한 에멀전을 만들 수 있는 방법중의 하나이다. 위에서 이미 언급한 방법에 따라 에멀전을 만들고, 이 시료를 경시변화에 따른 안정도를 측정하였다. 유화 안정도의 측정 기간은 초기부터 24주간 2주간격으로 경도를 측정하였으며, 일반적으로 가장 많이 사용하고 있는 유화제인 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone을 control로 하여 조제한 에멀전 크림을 동일한 조건으로 유화 안정도를 측정하였다. 그 결과를 Fig.8에 나타내었다. Fig.8에서 보는 바와 같이 초기 제조된 W/O-ECRM의 경도는 32.1 dyne/cm^2 이었으며, 24주 후의 경도는 29.7 dyne/cm^2 로 약 7.48%정도 하락한 반면, control에서는 초기 경도 27.8 dyne/cm^2 , 24주 후의 경도는 약 11.2 dyne/cm^2 로 대략 75.71%가 떨어지는 현상과

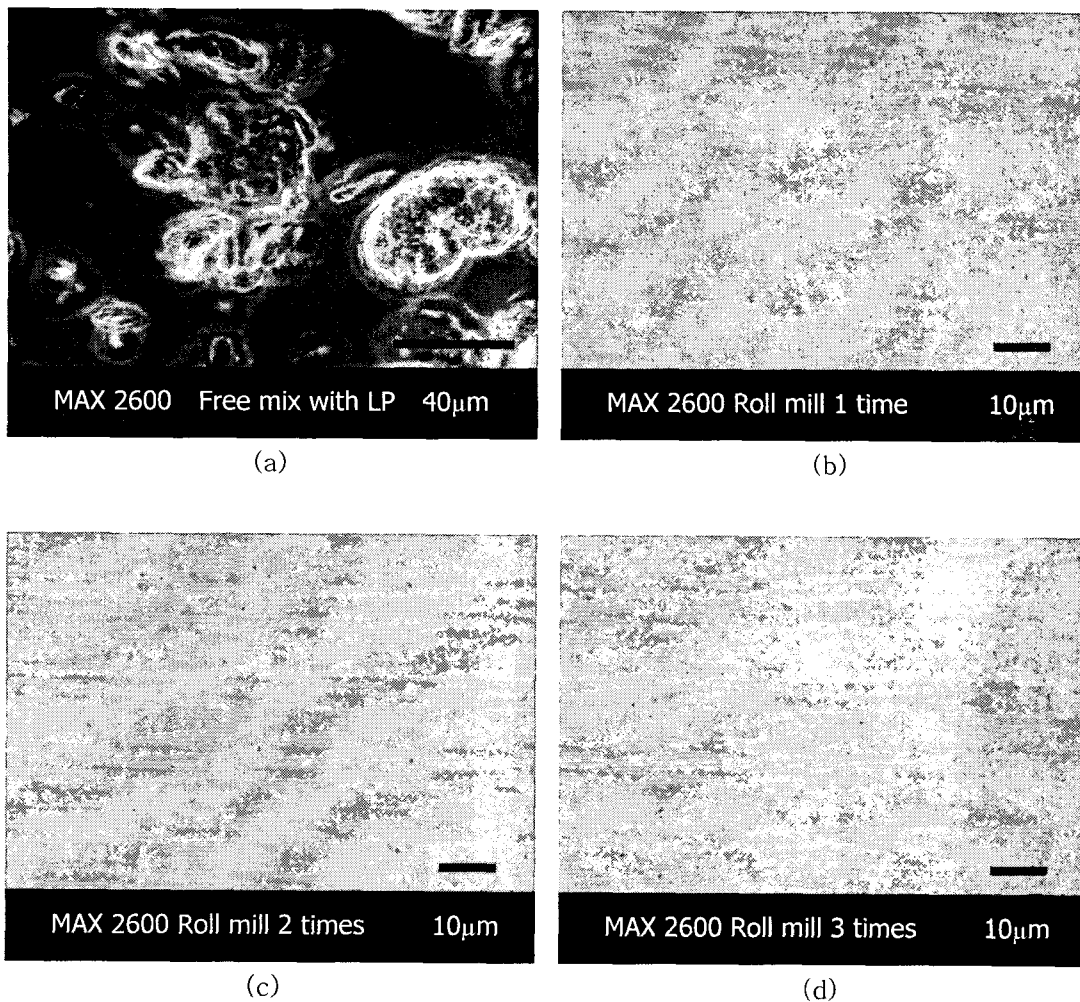


Fig. 7. Photograph of microscope of the gelling activity of Q-18 HTRT containing ethanol with in LP. (a); particles of Q-18 HTRT to free mix with LP, max 2,600, (b); particles of Q-18 HTRT treated Roll mill passage through 1 time with LP, max 2,600, (c); particles of Q-18 HTRT treated Roll mill passage through 2 times with LP, max 2,600, (d); particles of Q-18 HTRT treated Roll mill passage through 3 times with LP, max 2,600.

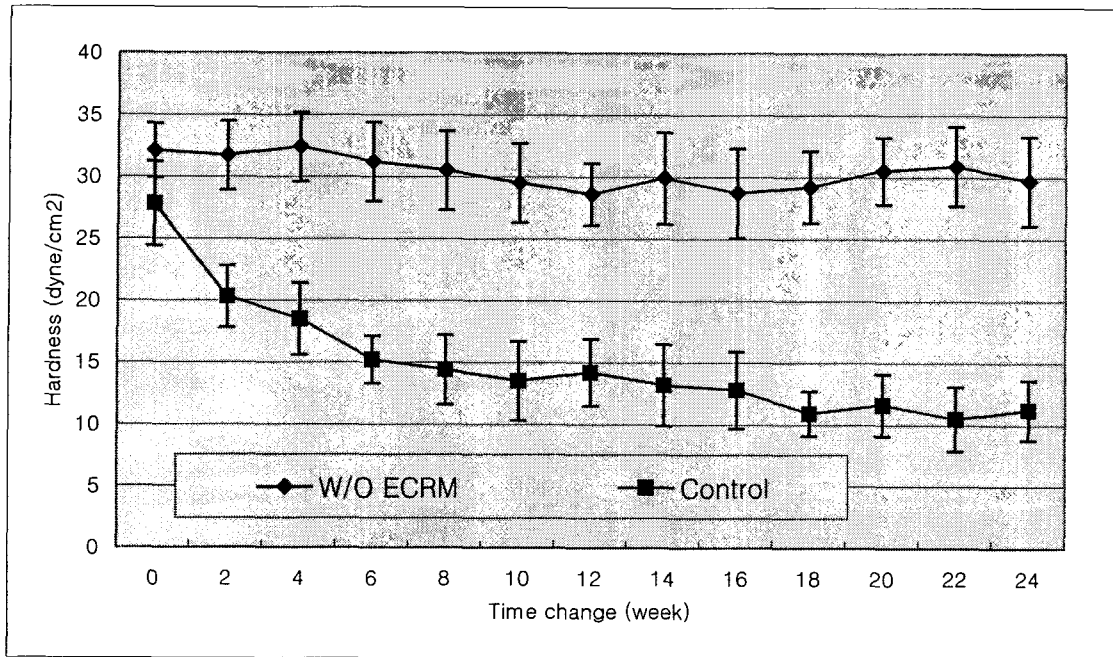


Fig. 8. Hardness of W/O CRM compared with control (normally w/o cream) during 3 months, showed bars : S.D., n=3, p-value < 0.05).

오일의 분리현상이 일부 나타났다. 이것에 대한 통계적 유의성을 아노바 t-test를 통해 검증한 결과 p-value가 0.05보다 작은 값을 가짐으로 95%범위에서 유의성이 있음을 확인하였다. 또한, 동일한 기간동안 40°C와 5°C의 고온과 저온 조건에서의 안정성을 결과, W/O-ECRM의 경우 24주후에도 초기의 경도를 유지하고 있는 것으로 나타났으나, control은 특히, 고온에서 유화의 분리가 심하게 나타났다. 결과적으로 일반 유화제는 유화가 형성된 초기에는 경도가 일정하게 유지되었으나 시간이 지날수록 분리 현상이 나타난 것으로 보아, gel화력이 높을수록 유화의 안정도가 높아진다는 결론을 얻을 수 있었다. 이러한 실험 결과를 통해 Q-18 HTRT는 우수한 gel화력은 물론 유화력까지 가지는 특성을 가졌으므로 화장품 분야에서 에멀전을 만들 때 아주 중요한 기재로 폭 넓게 응용 가능하리라 판단된다.

4. 결론

점토광물에 속하는 벤토나이트를 유기변성화시킨 quaternium-18 hectorite를 사용하여 water-in-oil 에멀전을 생성하는 메커니즘과 ethanol을 사용한 gel화력 실험 및 W/O 에멀전 크림의 유화 안정성 측정에 관한 실험결과는 다음과 같다.

1. 유화의 메커니즘은 물(수상)은 Q-18 HTRT의 -OH와의 수소결합에 의하여 생성되며, 오일(유상)은 activator로서 ethanol을 사용하여 card house 구조를 형성하여

팽윤현상으로 안정한 W/O 에멀전을 생성하였다.

2. 12.0 w/w%의 Q-18 HTRT의 oil의 gel화력은 ethanol을 activator를 사용했을 때, 가장 우수한 oil로 mineral oil, squalane, cetostearyl isononanoate, Isostearic acid, cetyl octanoate, octyl dodecanol이 가장 우수하였고, carprylic/carpric triglycerides, isopropyl myristate, decyl oleate는 보통의 gel화력을 가지고 있으며, octylmethoxycinnamate, macademia nut oil, alkyl (C₁₂₋₁₃) benzoate, jojoba oil cocoglycerides, dimethicone과 cyclomethicone은 낮은 gel이 형성되었다.
3. 2.0 w/w%의 Q-18 HTRT를 함유하는 W/O-ECRM과 control로 3%의 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone을 함유하는 크림을 조제하였다. W/O-ECRM의 pH는 6.12±0.3이었으며, 경도는 32.1 dyne/cm²이었다. 또한, control에 대한 pH는 6.17±0.26이었으며, 경도는 27.8 dyne/cm²로 동일한 결과를 얻었다.
4. 유화 안정도 측정 결과 W/O-ECRM의 24주 후의 안정도는 7.48% 정도 하락하는 반면, control은 57.71%가 떨어짐을 보였다. 따라서 W/O-ECRM이 control보다 안정하다는 것을 알 수 있었다.

따라서, 일반 유화제를 사용하지 않고, 유기 변성의 점토광물에 속하는 Q-18 HTRT를 사용하여 W/O-ECRM을 조제하는 방법, 유화 메커니즘의 규명과 각종 oil들에 대한 gel화력 연구를 바탕으로 앞으로 화장품 산업의 크림, 에멀전 제품에 한 층 더 진보된 기술로 응용이 가능하리라 기대된다.

참고문헌

- 1) Andre, O. Barel, Marc Paye, Howard I. Maibach, Handbook of Cosmetic Science and Technology, pp. 377, 380, Marcel Dekker, Inc., New York. Basel, 스위스, 2001.
- 2) 전학제, 성백능, 김기수, 조병하, 최신 이화학대사전, p. 1019, 범경출판사, 서울. 대한민국, 1983.
- 3) 버크말콤존스톤, 스펙타이트 점토광물의 합성, 대한민국공개특허, 1994, 특허공개번호 1994-7003313.
- 4) Hughett, Paul D., Water-in-oil emulsions, US Patent, 1982, Patent No. 4350605.
- 5) Orr, Carl C., Caradonna, John, Edmundson, Robert J. Jacks, Terry C., Non-aqueous cosmetic composition with high solids content, US Patent, 1996, Patent No. 5480632.
- 6) 김병운, 실리콘계 오일이 함유된 립코트 화장료 조성물, 대한민국특허, 1997, 특허번호 0125598.
- 7) 돈윤승, 심비자, 김상옥, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 1994, 5(6), 981-989.
- 8) 유성구, 이영철, 서길수, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 2000, 11(5), 512-516.
- 9) Michihiro, Yamaguchi, Tadahito Takahashi, *油化學*, 1992, 41(5), 43-48.
- 10) Michihiro, Yamaguchi, *油化學*, 1990, 39(2), 30-34.

- 11) Michihiro, Yamaguchi, Yoshimaru, Kumano, Shinji Tobe, *油化學*, 1991, 40(6), 25-30
- 12) Masanobu Onikata, *Fragrance Journal*, 1994, 22(6), 21-28.
- 13) Keizo Ogino, *Fragrance Journal*, 1998, 25(8), 11-20.
- 14) Keizo Suzuki, Masahiro Maeno, *Fragrance Journal*, 1994, 6(6), 29-37.
- 15) S. Dultz, J. Bors, *Applied Clay Science*, 2000, 16, 15-29.
- 16) 김학성, 정영돈, 주득중, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 1995, 6(3), 458-463.
- 17) S. Panpanit, C. Visvanathan, *Journal of membrane science*, 2001, 184, 59-68.
- 18) G. Jock chrchman, *Applied Clay Science*, 2002, 21, 177-189.
- 19) Toshiaki Mori, *色材*, 1992, 16(10), 626-633.
- 20) 서길수, 류정걸, 유성구, 최현국, 김봉식, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 1999, 10(4), 615-619.