

## 다양한 분체를 이용한 W/O와 O/W 형 에멀전의 안정화

이상길<sup>†</sup> · 김영호 · 표형배 · 이동규\*

한불 화장품(주) 기술연구소, 충북대학교 공과대학 공업화학과\*  
(2010년 8월 5일 접수 ; 2010년 9월 17일 채택)

### Stability of W/O and O/W Type Emulsions by Various Solid Particles

Sang-Gil Lee<sup>†</sup> · Young-Ho Kim · Hyeong-Bae Pyo · Dong-Kyu Lee\*

R & D Center, Hanbul Cosmetics Co. Ltd., 72-7, Yongsung-ri, Samsung-myun, Umsung-kun,  
Chungbuk 369-834, Korea

\*Dept. of Ind. & Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea  
(Received August 5, 2010 ; Accepted September 17, 2010)

**Abstract :** This study was carried out to investigate the possibility of solid particles as a stabilizing agent instead of surfactant for preparing emulsions in the cosmetics. The type of emulsions stabilized by solid particles was dependent on wettability of the particles for water and oil. The optimal conditions of emulsions stabilized by solid particles were determined with ratio of water and oil phase, polarity of oils and amount of stabilizers. In the foundation applying the optimal condition of emulsions stabilized by solid particles without surfactant, the stable emulsion type foundation was successfully prepared. As a result, this work indicates that emulsions stabilized by solid particles can be applied to make-up cosmetics.

**Keywords :** solid particles, stabilized emulsion type, stabilizers, make-up cosmetic application

### 1. 서론

파운데이션은 물, 오일, 안료, 폴리머 등이 혼합되어 있는 복잡한 조성물이다. 이 혼합 상태에 의해 각각의 제품 특성과 제형이 다양하게 변화하며, 분산상으로 수~수십 %의 안료와 물 또는 오일을 함유하기 때문에 물성 제어가 어렵다. 에멀전은 본래 열역학적으로 불안정하기 때문에 그 상태를 안전하게 지키는 것이 매우

어려우나, 최근 들어 우수한 계면활성제가 많이 개발되었고 친수-친유 밸런스 등의 지표를 기본으로 에멀전의 상태를 제어하는 방법도 확립되었기 때문에 제조와 안정성에 관한 문제는 많이 개선되었다<sup>1)</sup>. 그러나 계면활성제는 메이크업 제품의 화장 지속성을 떨어뜨리거나 도포시 끈적임의 원인이 되는 경우가 많고 피부에서 자극을 유발할 수 있다는 우려는 아직도 불식되지 않는 주요 관심사이다.

이에, 이러한 논란에 근거하여 생체에 대한 적합성이 높거나 적은 양의 계면활성제로도 유

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : lsg9302002@hanmail.net)

화가 가능한 제제화 기술이 요구되고 있다<sup>2)</sup>. 따라서 계면활성제 이외의 원료를 이용하여 에멀전을 안정화하는 기술의 검토가 이루어지고 있으며, 실제로 이를 응용한 예도 종종 발견되고 있다. 그 중 오래 전부터 계면활성제 없이 분체의 첨가만으로 계면 장력을 현저히 저하시켜 미셀 콜로이드를 만들 수 있다는 연구가 보고되고 있다<sup>3)</sup>.

1907년 S. U. Pickering은 수상과 유상 사이에서 분체와 두 상의 상호작용으로 안정화된 에멀전(Pickering emulsion)을 발견하고 분체가 계면활성능을 갖는다고 주장한 것을 시작으로<sup>4)</sup>, 1923년 Finkle 등은 분체가 유상과 수상에 적시는 정도(wettability)가 피커링 에멀전 제조에서 가장 중요한 요소이며, 에멀전에서 분체를 덜 적시는 상이 내상이 되고 더 적시는 상이 외상이 된다고 설명하였다<sup>5,6)</sup>. 최근에 와서는 Midmore를 비롯한 여러 연구자들에 의해 계면활성제 없이 분체만을 사용하여 에멀전을 형성시키는 연구를 보고한 바가 있다<sup>7,8,9)</sup>. 분체를 이용한 에멀전의 안정성은 분체의 소수성 정도, 모양, 크기에 따라 영향을 받으며, 오일의 종류에 따른 접촉각과 안정화제나 수상 성분들의 첨가를 통해 보다 안정한 에멀전을 제조하고자 한 연구가 보고되고 있다<sup>10,11)</sup>.

본 연구는 다양한 분체의 종류에 따른 에멀전의 형성 형태를 확인하고, 각 분체에 대하여 더 안정한 에멀전을 형성하는데 있어 최적의 조건을 선정하여 이를 메이크업 제품에 적용하였을 때 안정한 에멀전의 제조 가능 여부를 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

실험에 사용된 분체는 총 9종으로 methyl methacrylate crosslinked polymer, nylon-12, silica/mineral oil/methicone, polymethylsilsequioxane, polymethyl methacrylate, methyl methacrylate crosslinked polymer/silica, polyethylene, mica/triethoxycaprylsilane, talc/triethoxycaprylsilane 등을 사용하였다.

안정화제로서 hydroxyethylcellulose (HEC, Natrasol #250, Aqualon, 미국), cetearyl ethyl hexanoate (Crodamol CAP, Croda Surf, 영국),

butylene glycol (1,3-Butylene glycol-P, Kyowa Hakko Chemical, 일본) 등을 사용하였다.

오일은 cyclomethicone (DC 345, Dowcorning, 한국), isopropyl myristate (IPM, Inolex, 미국), mineral oil (L. P., Kukdong Chemicals, 한국), squalane (Squalane, Kisimoto, 일본) 등을 사용하였으며, 수상으로는 순수를 사용하였다.

### 2.2. 기기

에멀전 제조는 T. K. robomics(Model 957015B, Tokushu Kika Kogyo, 일본)를 사용하여 제조하였고, 광학현미경(Model 339554, Nikon, 일본)과 Image analyzer(Model CP15U, Mitsubishi, 일본)를 이용하여 에멀전 입자를 관찰하였으며, 점도계와 디지털 카메라를 통해 물성을 확인하였다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1 분체의 종류에 따른 에멀전 형성 형태 확인 실험

분체의 종류에 따라 형성되는 에멀전의 타입을 알아보기 위해 Table 1의 분체에 대하여 실험을 수행하였으며, 수상으로는 순수를 사용하였고, 유상으로 IPM을 사용하였다. W/O 형 에멀전 제조 시 유상과 수상의 비를 파우더를 제외하고 3:7의 비율(wt%)로, O/W 형에 대해서는 7:3의 비율로 실험을 수행하였다. 이때 수상에 안정화제로서 HEC를 0.06 wt% 첨가하였고, 분체는 유상 또는 수상에 각각 2.00 wt%로 첨가하여 에멀전을 제조하였다. 에멀전 제조 방법은 T. K. robomics를 이용하여 3,000 rpm으로 계속 교반되는 연속상에 분산상을 서서히 첨가한 후 10분간 추가 교반하고, 제조된 에멀전은 즉시 마개가 달린 용기에 옮겨 담은 후 보관하며 시간에 따른 안정성을 관찰하였다.

#### 2.3.2 유상과 수상의 비에 따른 에멀전 제조 실험

분체를 이용한 에멀전의 유상과 수상의 비가 제조된 에멀전의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, W/O 형에 대해서는 유상과 수상의 비를 파우더를 제외하고 2:8, 3:7, 4:6으로 변화시키고, O/W 형은 8:2, 7:3, 6:4로 변화시키며 에

Table 1. Properties of Solid Particles

No.	Solid particle	Trade name	Manufacturing Company
Pdr-A	Methyl methacrylate crosslinked polymer	SUN PMMA-P	Sunjin Chemicals (Korea)
Pdr-B	Nylon-12	SP-10	Toray (Japan)
Pdr-C	Silica/mineral oil/methicone	SB/LP SS	Korea Synthetic Pearl (Korea)
Pdr-D	Polymethylsilsequioxane	Tospearl 2000B	GE Toshiba Silicones (Japan)
Pdr-E	Polymethyl methacrylate	MPOL-PMMA	Micropol (Korea)
Pdr-F	Methyl methacrylate crosslinked polymer/silica	Microsphere M-330	Matsumoto Yushi Seiyaku (Japan)
Pdr-G	Polyethylene	Ethypoly WL4,	Creations Couleurs (France)
Pdr-H	Mica/triethoxycaprylsilane	MICA AS	Korea Synthetic Pearl (Korea)
Pdr-I	Talc/triethoxycaprylsilane	Talc L AS	Korea Synthetic Pearl (Korea)

멀전을 제조하여 안정성을 알아보았다. 이때, 수상으로는 순수물 사용하였고, 유상으로 IPM을 사용하였으며 에멀전 안정화제로 0.06 wt%의 HEC를 첨가하였고, 소수성 분체들은 유상에, 친수성 분체들은 수상에 각각 3.00 wt%로 첨가하였다.

### 2.3.3 오일의 종류에 따른 에멀전의 안정성 실험

분체를 이용한 안정화된 에멀전을 제조할 때 첨가되는 오일의 종류가 제조된 에멀전의 안정성에 미치는 영향을 알아보려고 Table 2와 같이 표면장력의 정도가 다른 오일을 사용하여 에멀전을 제조한 후 안정성을 알아보았다. 사용된 오일은 표면장력 값이 약 20~50 mN/m 사이의 값을 갖는 4종의 오일을 사용하였다. 이때, 제조된 에멀전의 수상과 유상의 비는 앞서 선정된 최적 조건으로 고정하였고, 분체들의 양은 3.00 wt%로 하였고, 0.06 wt%의 HEC로 에멀전을 안정화시켰다.

### 2.3.4 안정화제에 의한 안정성 실험

분체에 의해 안정화된 에멀전을 제조할 때 안정성을 높이기 위한 대표적인 안정화제로 수지, 고급 알코올, 다가 알코올을 이용하여 안정

성을 알아보았다. 제조 방법은 선정된 최적 유수상비에 대하여, 유상으로는 IPM을 사용하였으며, 분체들의 양을 3.00 wt%로 고정하고, 안정화제 수지로서 HEC 함량을 0.20 ~ 0.60 wt%로 변화 시키며 수상에 투입하고 에멀전 입자 및 안정성을 관찰 하였다. 또한, 고급 알코올로는 cetaryl ethyl hexanoate를 유상에 각각 5.00 wt% 첨가하여 안정성의 개선 유무를 확인하였고, 다가 알코올로 butylene glycol을 수상에 5.00 wt% 첨가하여 안정성의 개선 유무를 확인하였다.

Table 2. Interfacial Tension of Various Oils

Oil	Interfacial tension (mN/m)
Squalane	46.2
Mineral oil	43.7
Isopropyl myristate	24.2
Cyclomethicone	20.6

### 2.3.5 분체에 의해 안정화된 파운데이션의 제조 실험

최종적으로 분체에 의해 안정화된 에멀전을

파운데이션에 적용하기 위하여 각각 선정된 최적 조건에 대하여 5.00 wt%의 컬러를 유상에 첨가한 후 10분간 유화하여 분체에 의해 안정화된 에멀전 형태의 파운데이션을 만들고 6주간 안정성을 관찰하고 제품화 가능성을 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분체에 따른 W/O와 O/W 에멀전의 형성 형태

선정된 9종의 분체에 대해 에멀전 형성 형태를 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. 물보다 오일에 젖음성이 크게 나타난 분체들(Pdr-A, C)은 W/O 형의 안정한 에멀전을 형성하였고, 오일 보다 물에 젖음성이 크게 나타난 분체(Pdr-E)는 O/W 형의 안정한 에멀전을 형성하였으며, 물과 오일 양쪽에 모두 젖음성을 갖는 분체들(Pdr-B, D, E)은 W/O와 O/W 형 에멀전을 동시에 이루었으나, Pdr-G, Pdr-H, Pdr-I는 에멀전을 형성하지 못하거나 형성 즉시 분리 되었다. 그 이유는 Pdr-G는 물에 젖음성이 너무 좋아서 팽윤되었기 때문에 에멀전을 형성하지 못하고 겔화된 것으로 보이며, Pdr-H와 Pdr-I는 입자 형태가 판상으로 다른 분체가 구형인 것이 비해 에멀전을 형성하기에 부적합한 모양이기 때문에 불안정한 에멀전을 형성한

것으로 보인다. 이를 통해 분체의 모양과 소수성의 차이는 에멀전의 안정성 및 타입을 결정짓는데 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 유상과 수상의 비에 따른 안정성

분체를 이용한 에멀전의 안정화에서 유상과 수상의 비가 에멀전의 안정성에 미치는 영향에 관해 실험한 결과 가장 안정한 에멀전을 형성하는 유상과 수상의 비는 W/O 형의 경우 Pdr-A는 3:7, Pdr-B는 4:6, Pdr-C와 Pdr-D는 2:8의 질량비에서 가장 안정한 W/O 형 에멀전을 형성하였다. O/W 형의 경우 Pdr-E는 유상과 수상의 비가 7:3, Pdr-F는 6:4의 질량비에서 가장 안정한 O/W 형 에멀전을 형성하였다.

#### 3.3. 오일의 종류에 따른 에멀전의 안정성

분체에 의해 안정화된 에멀전을 제조할 때 이용되는 오일의 종류가 제조된 에멀전의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 표면장력의 정도가 다른 4종의 오일을 사용하여 에멀전을 제조한 후 안정성을 알아보았다.

Fig. 1은 W/O 형의 에멀전을 형성하는 분체들(Pdr-A~D)에 대하여 cyclomethicone, IPM, mineral oil, squalane을 적용하여 제조한 에멀전의 제조 즉시 사진이다. 이때 최적 유수상 비를 적용하였고 분체는 3.00 wt%를 적용하였다. 이 중 W/O 형의 에멀전은 IPM을 사용한 경우

Table 3. The type of emulsion stabilized by solid particles

No.	Solid particle	W/O Type	O/W type
Pdr-A	Methyl methacrylate crosslinked polymer	○	×
Pdr-B	Nylon-12	○	△
Pdr-C	Silica/mineral oil/methicone	○	×
Pdr-D	Polymethylsilsequioxane	○	△
Pdr-E	Polymethyl methacrylate	△	○
Pdr-F	Methyl methacrylate crosslinked polymer/silica	×	○
Pdr-G	Polyethylene	×	×
Pdr-H	Mica/triethoxycaprylsilane	×	×
Pdr-I	Talc/triethoxycaprylsilane	×	×

\* ○: very stable, △: stable, ×: unstable

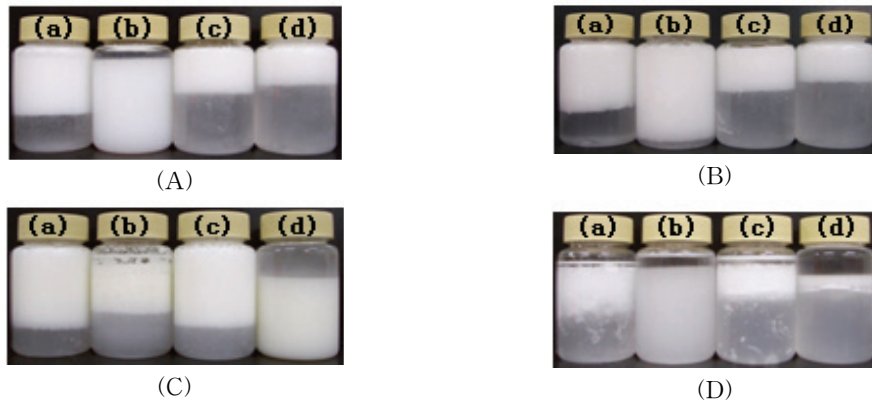


Fig. 1. The comparison of stability of W/O type emulsion prepared by various solid particles and oils: A) Pdr-A, B) Pdr-B, C) Pdr-C, D) Pdr-D, (a) cyclomethicone, (b) IPM, (c) mineral oil, and (d) squalane.

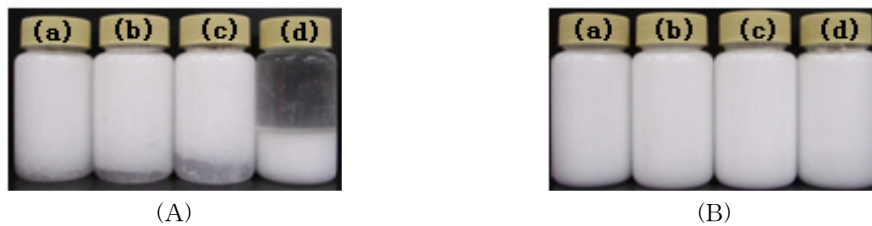


Fig. 2. The comparison of stability of O/W type emulsion prepared by various solid particles and oils: A) Pdr-E, B) Pdr-F, (a) cyclomethicone, (b) IPM, (c) mineral oil, and (d) squalane.

에 안정성이 가장 우수하였다.

Fig. 2는 O/W 형 에멀전을 형성하는 분체들 (Pdr-E, F)에 대하여 cyclomethicone, IPM, mineral oil, squalane을 적용하여 제조한 에멀전의 제조 즉시 사진이다. O/W 형 에멀전에서는 mineral oil에서 가장 안정성이 우수하였다. 한편, Pdr-B는 오일로 squalane을 사용한 경우에 상전이가 일어나 O/W 에멀전을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 결과들로부터 오일 종류가 에멀전의 안정성에 미치는 영향은 매우 큰 것을 알 수 있었다. 차후 오일의 극성 등을 비롯한 다양한 변수에 대한 추가적 연구를 계획하고 있다.

제조된 에멀전 중 Pdr-E를 적용하고 오일의 종류를 변화시킨 에멀전의 입자 사진을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 가장 안정했던 미네랄 오일에서 조밀하고 균일한 구형의 에멀

전 입자를 갖고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.4. 안정화제에 의한 안정성

분체에 의해 안정화된 에멀전을 제조할 때 안정성을 높이기 위한 대표적인 안정화제로 수지, 고급 알코올, 다가 알코올을 이용하여 안정성 개선 여부를 알아보았다. 먼저 수지로서 HEC를 0.20 wt%~0.60 wt%를 적용하여 실험한 결과를 Fig. 4에, Pdr-B에 대한 HEC 함량 변화에 따른 에멀전 입자 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 각 분체에 대하여 HEC를 0.40 wt% 첨가한 에멀전들이 가장 안정하였으며, 유화 입자 사진에서도 0.40 wt% HEC를 함유한 에멀전의 입자가 가장 고르고 안정적인 형태를 나타낼 수 있었다.



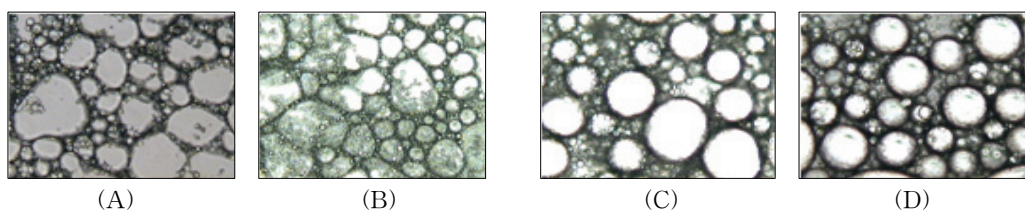


Fig. 3. Optical microscopic images of emulsion droplets prepared by Pdr-E and various oils: A) cyclomethicone, B) IPM, C) mineral oil, and D) squalane.

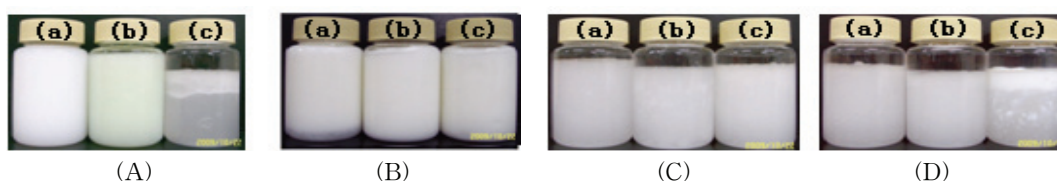


Fig. 4. The comparison of stability of emulsions prepared by various solid particles and IPM with variation of HEC content: A) Pdr-A, B) Pdr-B, C) Pdr-C, D) Pdr-D, (a) 0.20 wt% HEC, (b) 0.40 wt% HEC, and (c) 0.60 wt% HEC.

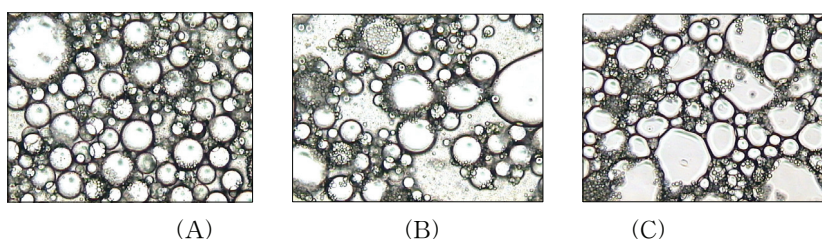


Fig. 5. Optical microscopic images of emulsion droplets prepared by Pdr-B and IPM with variation of HEC content: A) 0.20 wt% HEC, B) 0.40 wt% HEC, and C) 0.60 wt% HEC.

고급 알코올에 의한 안정성 개선실험은 유화 안정화제로 알려져 있는 cetearyl ethyl hexanoate를 유상에 각각 5.00 wt% 첨가하여 진행하였다. 또한, 다가 알코올로서 butylene glycol을 5.00 wt% 수상에 첨가하여 고급 알코올과 다가 알코올이 안정성에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과, Fig. 6과 같이 분체마다 안정성에 미치는 영향이 다르게 나타났다. Pdr-C, D, E는 cetearyl ethyl hexanoate를 사용할 경우 비교적 조밀하고 안정한 에멀전을 형성하였고, Pdr-A, B, F는 butylene glycol을

사용할 경우 비교적 더 안정적인 에멀전이 형성되었다.

### 3.5. 분체에 의해 안정화된 파운데이션의 제조 실험

각각의 분체에 대해 앞서 결정된 최적 조건에 대하여 킬러를 5.00 wt% 유상에 첨가하여 에멀전 형태의 파운데이션을 제조한 후 각각의 분체를 함유한 파운데이션에 대하여 안정성을 알아보았다. 실험 결과 에멀전 형태의 파운데이션은 Fig. 7과 같이 6주간 안정한 형태를 유지

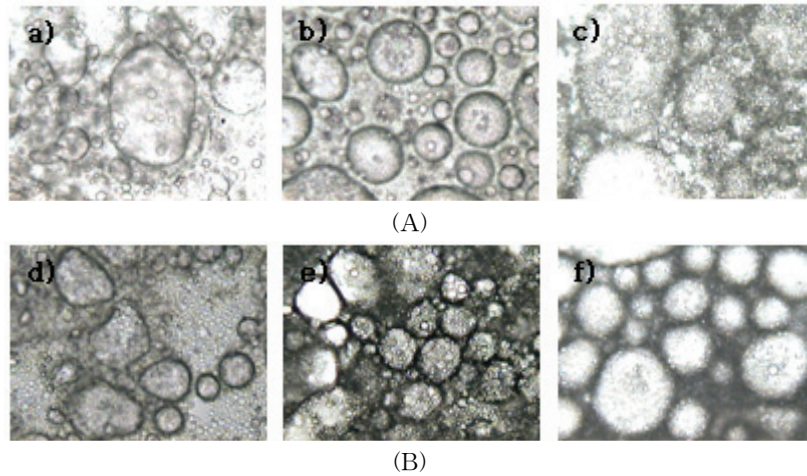


Fig. 6. Optical microscopic images of emulsion droplets prepared by various solid particles and stabilizers: A) 5.00 wt% cetearyl ethyl hexanoate, B) 5.00 wt% butylene glycol, a) Pdr-C, b) Pdr-D, c) Pdr-E, d) Pdr-A, e) Pdr-B, and f) Pdr-F.

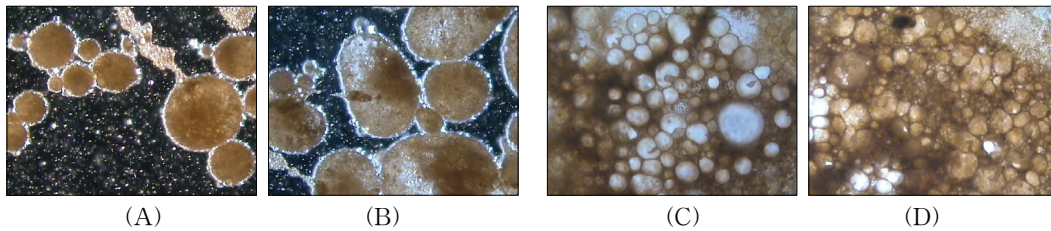


Fig. 7. Optical microscopic images of emulsion droplets of foundations stabilized by various solid particles at optimal conditions: A) Pdr-A, B) Pdr-B, C) Pdr-C, and D) Pdr-D

하였다. 추후 피부 자극의 원인이 되는 계면활성제를 사용하지 않거나 매우 적은 양으로도 에멀전을 안정화시킬 수 있는 제형 개발에 좋은 연구 자료가 될 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

1. 분체에 의해 안정화되는 에멀전 타입 및 안정성은 분체의 입자 형태 및 유상과 수상에 대한 젖음성과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.
2. 최적 유상과 수상의 비는 각 분체에 따라 달랐으며, W/O 형 에멀전은 IPM에서, O/W 형 에멀전은 mineral oil에서 비교적 안정한

에멀전을 형성하였다.

3. 안정화제로서 HEC는 모든 분체에서 안정성을 향상시켰고, 고급 알코올과 다가 알코올은 분체에 따라 각각 다르게 영향을 미쳤다.
4. 각각의 분체에 대한 최적 조건을 에멀전 형태의 파운데이션에 적용했을 때 안정한 파운데이션을 제조 할 수 있었으며, 추후 피부 자극의 원인이 되는 계면활성제 없이 또는 매우 적은 양으로 에멀전을 안정화시키는 제형개발 연구의 자료가 될 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. Y. Nonomura, Resent progress of

- emulsification techniques for make-up cosmetics, *Fragrance Journal*, **19**, 69 (2005).
2. B. R. Midmore, Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of O/W emulsions, *Physicochem. Eng. Aspects*, **145**, 133 (1998).
  3. J. Thieme, S. Abend, and G. Lagaly, Aggregation in Pickering emulsions, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 257 (1999).
  4. S. U. Pickering, Emulsions, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907).
  5. B. P. Binks, and John, H. Clint, Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions, *Langmuir*, **18**, 1270 (2002).
  6. B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, *Langmuir*, **16**, 8622 (2000).
  7. B. R. Midmore, Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion, *Physicochem. Eng. Aspects*, **132**, 257 (1998).
  8. B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica, *Langmuir*, **16**, 2539 (2000).
  9. B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures, *Langmuir*, **16**, 3748 (2000).
  10. B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size, *Langmuir*, **17**, 4540 (2001).
  11. B. R. Midmore, Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion, *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 352 (1999).