

파우더, 첨가제의 종류와 함량에 따른 수상 내에서의 파우더 분산에 관한 연구

김 선 영 · 김 일 구 · 최 승 만 · 이 상 민[†]

LG생활건강 기술연구원

(2012년 6월 12일 접수, 2012년 8월 4일 수정, 2012년 12월 17일 채택)

A Research on Powder Dispersion Ability Using Several Content, Variety of Powder and Additive in Aqueous System

Sun-Young Kim, Il-Gu Kim, Seung-Man Choi, and Sang-Min Lee[†]

LG Household and Health Care Co. Ltd./Research Park, 84, Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received June 12, 2012; Revised August 4, 2012; Accepted December 17, 2012)

요약: 본 연구에서는 파우더와 첨가제의 종류, 함량에 따른 저점도 가용화 제형에서의 파우더 분산성을 연구하였다. 파우더는 화학 구조상 부분적 극성이 존재하여 반발력이 존재하고, 물리적인 구조상 다공성 물질로 접촉 면적이 넓고 밀도가 낮은 PMMA 파우더가 뛰어난 분산성을 보였다. 파우더가 분산되어 있는 견본에 염을 첨가한 견본의 경우 염이 첨가되지 않은 견본에 비해 우수한 분산성을 보여주었다. 이때의 분산성은 염의 농도에 의존적인 성향을 보이며, 같은 농도에서 1가 이온으로 이루어진 NaCl, KCl에 비해 2가 이온으로 이루어진 MgSO₄에서 더 높은 분산능을 보였다. 이는 염이 이온화되어 파우더의 주변에 존재하여 파우더간의 반발력을 높여주기 때문에 응집 현상이 줄어들고 분산능을 증가시키는 것으로 해석할 수 있다. 마지막으로 MgSO₄ 염이 첨가되어 있는 견본에 EDTA를 첨가제로 첨가하면 그렇지 않은 견본에 비해 더욱 뛰어난 분산능을 보여 주었다. EDTA는 금속 양이온과 결합하여 그 작용을 막으므로, EDTA가 포함된 견본은 음이온에 의한 작용이 극대화되어 파우더간의 반발력이 더욱 커지게 된다. 이는 결국 파우더의 수분산성을 향상시키고 제형의 안정화에 도움을 줄 수 있다.

Abstract: In this study, the dispersion ability of powder in low viscosity solubilization system that depends on variety and amount of additives and powders was investigated. A PMMA powder shows outstanding dispersion ability because of its repulsive force of partially charged chain and low density of porous structure. A sample, which contains salts, showed better dispersion tendency than a sample without any additives. The dispersion ability was quantity of salts dependent. Furthermore, a sample with divalent ion salts, like MgSO₄, showed better dispersion tendency than that of monovalent ion salts, like NaCl or KCl. The reason for the better dispersion tendency was due to the existence of ionized salts around the powders which significantly improves repulsive force between powders and consequently reduces powder aggregation. The sample with chelating agent, like EDTA as an additive, had improved dispersion ability. EDTA chelates and blocks metal cation therefore anion's character is maximized and repulsive force between powders is improved. As a result, salts and EDTA help to improve the powder dispersion ability and the stability of product.

Keywords: Powder dispersion, salt, EDTA, repulsive force, aggregation

1. 서 론

기초 화장품류에서 불용성인 파우더류는 부드러운

마무리감을 줄 수 있어 그 사용이 점점 증가하고 있는 추세이다. 특히 저점도 가용화 타입 화장품에 불용성 파우더를 분산시켜 제조한 화장수는 특별한 사용감과 효능으로 인해 지성 피부용으로 최근 사용이 증가되고 있다. 파우더는 그 특유의 사용감으로 화장품의 끈적이

[†] 주 저자 (e-mail: grabbit@lgcare.com)

는 사용감을 없애줄 수 있으며, 흡유력이 있는 파우더의 사용을 통해 지성 피부의 피지를 줄여주는 역할을 할 수 있다. 또한, 파우더 내에 기능성 물질을 흡착하여 사용하거나 새로운 기능성 파우더의 사용을 통해 신기능을 가지는 가용화타입 화장수를 제조할 수 있다.

그러나 파우더 수분산 기술을 이용한 저점도 가용화 타입 화장품의 경우 파우더의 응집에 대한 문제를 해결하기가 쉽지 않아 오랜 시간이 지나면 덩어리로 뭉치고 재분산이 잘 일어나지 않는 문제가 있는 것이 사실이다. 이는 친수성이 너무 낮아 물에 분산되기 어려운 파우더나 파우더 표면간에 작용하는 응집력이 강한 파우더에서 나타나는 현상으로, 제품의 품질을 떨어뜨리는 결정적인 역할을 한다. 기존 많은 연구에서 크기 또는 극성과 연관하여 파우더의 수분산에 관한 연구가 진행되었으나 화장품 제형에 적용하기 위한 연구가 부족한 것이 사실이다[1-9].

이에 본 연구에서는 저점도 가용화 타입 화장품에서 파우더의 응집 현상을 막고 재분산성을 높이기 위해 다양한 파우더와 첨가제를 첨가하여 실험하였다. 이를 통해 파우더간의 반발력을 향상시켜 응집 현상을 막는 실험을 진행하였으며, 이에 따라 파우더 수분산성이 높은 가용화 제형의 제조 방법과 그 안정성 연구결과를 보고하고자 한다.

2. 재료 및 실험

2.1. 시료 및 기기

사용된 시료는 Table 1에 나타난 것과 같은 화장품용 등급의 원료를 사용하였다. 증류수는 Direct-Q3 (Millipore Co., Milford, Ma, USA) 장치를 통과시킨 것을 사용하였다.

가용화 장치로는 일반 가용화기로 T.K ROBOMIX (PRIMX, Japan)를 사용하였으며, 탁도 측정은 탁도 측정기 COH-300A (Nippon Denshoku, Japan)를 사용하였다. SEM 사진은 SUNJIN CHEMICAL CO., LTD. (Korea)를 통해 SS-550 (SHIMADZU, Japan) 기기를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 방법

제형은 에탄올상을 가열(45 °C)하여 상온으로 제조된 수상에 에탄올상을 가하는 방법으로 가용화한 후 교반하며 파우더를 첨가하는 방법으로 제조하였다. 제조된 견본은 1달간 상온에서 외부의 충격을 받지 않게 보관되었고, 1달 후에 견본을 거꾸로 하여 파우더가 재분산된 용액을 관찰하였다. 육안 관찰을 통해 1차적으로 분산성을 파악하였고, 파우더의 분산성이 높으면 용액

Table 1. Materials for Experiments

INCI name	Product name	Producer/distributor
Methyl Methacrylate Cross Polymer	SUNPMMA-COCO-170	SUNJIN CHEMICAL CO., LTD. (Korea)
Montmorillonate	Green clay	ARCLAY LLC Natural Technology (USA)
polymethyl silsequioxane	Gransil PSQ	Grant industries, INC. (USA)
Silica	Sunsil 130	SUNJIN CHEMICAL CO., LTD. (Korea)
HDI/trimethylol hexyllactone cross polymer, silica	Plastic Powder D-400	Toshiki Pigment CO., LTD. (Japan)
Nyoln-12	ORGASOL (nylon powder 613)	ATOFINA (France)
Sodium Chloride	NaCl	SUJUNG Chemical.(Korea)
Potassium Chloride	KCl	BONGMIN Chemical.(Korea)
Magnesium Sulfate	MgSO ₄	KALI UND SALZ AG (Germany)
TRISODIUM EDTA	EDTA-3Na	Nagase (Japan)
SD ALCOHOL 40-B	SDA 40B (ETHANOL) / 0,808	ADM (USA)
PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL	HCO-40	NIKKOL (Japan)
GLYCERIN	ELOGLYN R980	LG Household & Health care LTD. (Korea)
CITRIC ACID	CITRIC ACID	CIBA Speciality Chemicals PTL. (Germany)
SODIUM CITRATE	SODIUM CITRATE	YIXING Zhenfen Medical Chemi. (China)

Table 2. Formulations of Powder Differential Experiments

Materials	1	2	3	4	5	6
SD ALCOHOL 40-B	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
GLYCERIN	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CITRIC ACID	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
SODIUM CITRATE	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ORGASOL	1.0	-	-	-	-	-
Plastic powder	-	1.0	-	-	-	-
Sunsil 130	-	-	1.0	-	-	-
Gransil PSQ	-	-	-	1.0	-	-
Green clay	-	-	-	-	1.0	-
SUNPMMA-COCO-170	-	-	-	-	-	1.0
D.I. water	To,100	To,100	To,100	To,100	To,100	To,100

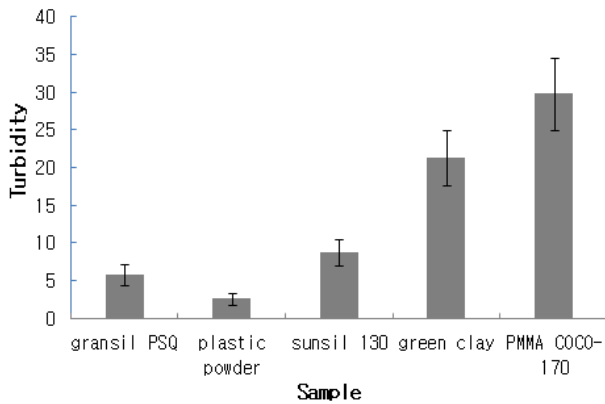


Figure 1. Turbidity of samples with different powders.

의 투명도가 낮아지는 현상을 이용하여 용액의 탁도 측정을 통해 분산성 연구를 진행하였다. 탁도는 상온에서 탁도측정기를 이용하여 측정하였으며 확산투과율(Df)/전광선투과율(TT) × 100으로 그 수치를 나타내었다. 즉, 용액의 탁도가 높을수록 파우더의 수분산성은 높다고 판단할 수 있다. 각 건본의 탁도는 3번을 측정하여 그 평균값으로 결과를 얻어 연구를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 파우더 종류에 따른 수분산성 연구

먼저 Table 2에 나타난 함량과 같이 중량 wt. %로 실험하여 파우더의 종류에 따라 수상 내에서의 분산성을 확인해 보았다(Figure 1). ORGASOL (nylon powder 613)을 넣은 샘플은 물과 파우더가 잘 섞이지 않고 시간

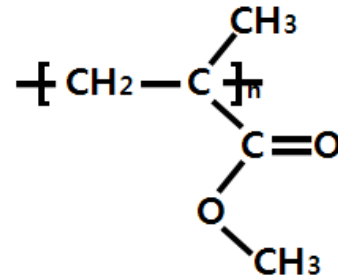


Figure 2. Chemical structure of PMMA COCO - 170.

이 경과되어도 일부 파우더가 가라앉지 않는 경향을 보였다. 이 파우더의 경우 다른 파우더들에 비해 친수성이 매우 약해 물에 분산되는 능력이 매우 적음을 알 수 있다. 이는 제품에 적용시 품질에 문제가 될 수 있으므로 분산성 연구에서 제외하였다. 그 외의 Gransil PSQ, Sunsil 130, Plastic powder는 파우더간의 응집력이 커서 뭉쳐져 있는 덩어리들이 생기고 재분산성이 떨어지는 것이 확인되었다. PMMA COCO - 170 파우더는 적절한 친수성을 가지고 있으며 앞선 파우더들에 비해 응집력이 크지 않아 뛰어난 재분산성을 보여주었다. Figure 2의 PMMA COCO - 170 구조에서 보이는 에스테르기가 부분적인 극성을 가지고 있어 파우더간의 반발력을 증가시켜 응집 현상을 줄여주는 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 또한, Figure 3에서 볼 수 있듯 PMMA COCO - 170은 다공성 구조를 가지고 있으므로 그 접촉면적이 넓기 때문에 극성기에 의한 반발력이 더욱 커져 분산능이 증가한다는 것을 알 수 있다. 일반 PMMA 파우더에 비해 다공성 PMMA 파우더는 뛰어난 분산성을

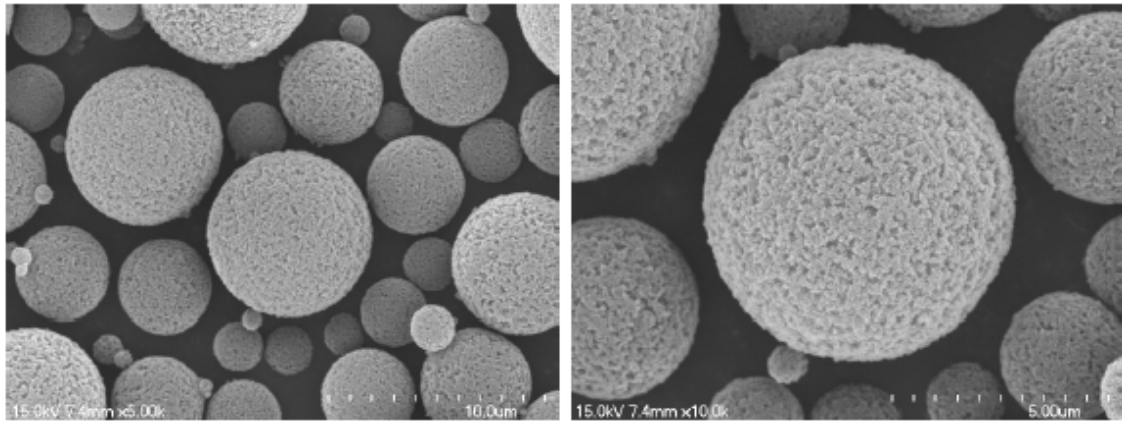


Figure 3. SEM images of PMMA COCO - 170.

Table 3. Formulations of Salts Differential Experiments

	1	2	3	4
Solubilization system	To.100	To.100	To.100	To.100
PMMA COCO-170	1.0	1.0	1.0	1.0
NaCl	0.1~1	-	-	-
KCl	-	0.1~1	-	-
MgSO ₄	-	-	0.1~1	-

보여주므로 이러한 물리적인 구조가 큰 역할을 한다고 해석할 수 있다.

3.2. 염의 첨가에 따른 파우더의 분산성

Table 3과 같이 앞선 실험과 같은 함량의 가용화 건본에 PMMA COCO - 170을 파우더로 선택하고 3종류의 염을 함량별(0.1, 0.3, 0.5, 1 wt %)로 추가로 첨가하여 그 분산성을 확인해 보았다. 그 결과 염이 첨가된 건본은 전체적으로 그렇지 않은 건본에 비해 분산성이 확연하게 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 Figure 4처럼 염이 수상 내에서 이온화되어 극성을 띠는 이온들이 파우더 표면에 흡착되기 때문에 파우더간의 반발력이 향상되어 나타나는 현상이라 설명할 수 있다. 이러한 염의 첨가는 그 함량이 높아질수록 분산성이 향상되는 경향을 보이며 0.3 % 이상이 되었을 때 확연한 효과를 보이는 것을 알 수 있었다. 0.5 % 이상의 함량에서는 모두 뛰어난 분산성을 보여주어 그 이상의 함량이 들어가도 성향이 큰 차이 없이 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있었다(Figure 5).

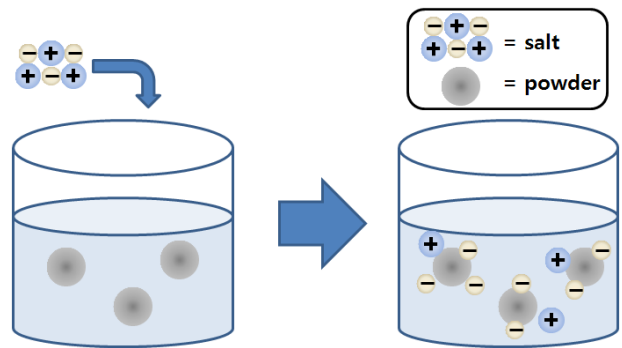


Figure 4. Scheme of powder dispersion in addition of salts.

각 염의 종류에 따른 분산성의 비교에서는 MgSO₄가 포함된 건본이 가장 높은 분산성을 보이며 NaCl과 KCl은 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 이온강도(ionic strength)를 통해 설명할 수 있다. 이온강도는 $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ 로 정의되며 전해질 용액에 들어있는 이온의 농도를 C_i, 그 가수를 Z_i라 했을 때 그 이온의 효과를 나타내는 것이다. MgSO₄의 경우 1가 양이온과 1가 음이온의 결합으로 이루어진 NaCl이나 KCl과는 달리 2가 양이온과 2가 음이온의 결합으로 이루어져 있기 때문에 같은 함량을 넣어도 이온강도가 더 크게 나타나며 파우더간의 반발력이 더욱 강해질 수 있다. 이러한 실험결과를 통해 분산성의 향상이 염의 이온화과 관계가 있다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있다.

3.3. EDTA 첨가에 따른 분산성 연구

EDTA의 첨가가 분산성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 4와 같이 Trisodium EDTA를 첨가하여 그

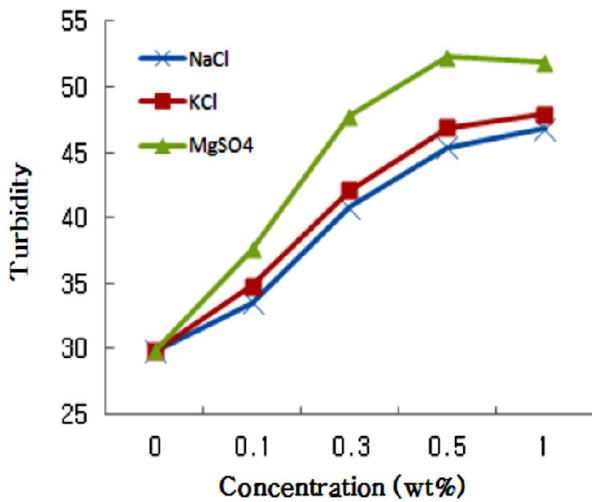


Figure 5. Turbidity of samples according to kind and concentration of salts.

Table 4. Formulations of EDTA Effect Experiments

	A	B
Solubilization system	To,100	To,100
PMMA COCO - 170	1.0	1.0
MgSO ₄	0.3	0.3
Trisodium EDTA	-	0.02

렇지 않은 견본과 비교해 보았다.

그 결과 Figure 6에서 보이듯 MgSO₄가 포함된 견본에 EDTA를 첨가할 시 재분산성이 더욱 향상되는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 EDTA는 금속이온을 고정시켜 이들 이온의 작용을 막는 역할을 한다. 그러므로 EDTA가 Mg와의 결합을 통해 양이온의 작용을 막았다는 것을 예상할 수 있다. 그렇게 되면 수상 내에 음이온의 경향이 더욱 강해지게 되고, 이는 파우더 주위에 둘러싸여 있는 이온이 음이온으로 편중된다는 것을 의미한다. 즉, 음이온에 결합되어 있는 파우더들은 서로간의 반발력이 더욱 증가되므로 분산성이 더욱 향상됨을 알 수 있다. 결국 EDTA의 함유는 염의 작용을 더욱 극대화시켜주는 역할을 하며 염과 EDTA간의 상대적 함량에 따른 분산성에 관한 연구는 추가적인 실험이 요구된다.

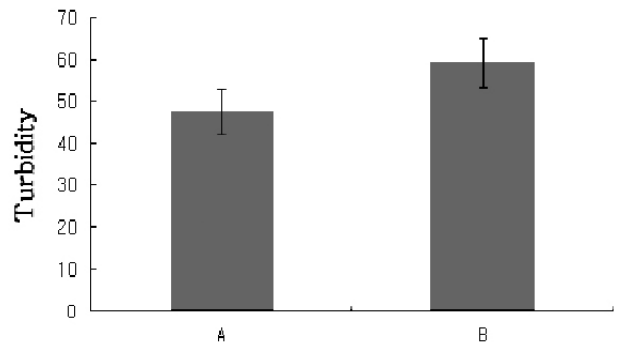


Figure 6. Turbidity of samples prepared with EDTA addition.

4. 결 론

본 연구에서는 저점도 가용화 제형에서의 파우더 분산을 안정화시키기 위하여 파우더, 염, EDTA 등을 변화시켜 실험하였고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 파우더는 적절한 밀도가 있어야 하고 그 응집력이 너무 강하지 말아야 하며 본 실험에 사용한 파우더 중에는 부분적 극성이 존재하여 반발력이 있는 PMMA 파우더가 가장 뛰어난 분산능을 보였다.

2) 수상에 염을 첨가할 시 염은 수상 내에서 이온화되어 극성을 나타내게 되고, 이는 파우더간의 반발력을 높여주는 역할을 할 수 있으므로 파우더의 분산성을 향상시키게 된다. 염의 종류는 2가 이온으로 이루어진 MgSO₄가 포함된 견본이 뛰어난 분산능을 보였다.

3) EDTA를 첨가하게 되면 염의 금속 양이온 역할을 없애주므로 음이온에 의한 효과가 극대화되어 파우더간의 반발력을 더욱 증대시킬 수 있다. 이는 제형 내에서 파우더의 분산성 향상으로 이어진다.

위와 같은 결론들을 통해 저점도 가용화 제형에서 파우더의 분산능을 향상시켜 제형을 안정화시키는 방법을 알 수 있었다. 파우더는 부분적 극성이 있어 반발력이 있어야 하고 여기에 염과 EDTA를 첨가할 시 반발력이 증가되어 제형이 안정화됨을 확인할 수 있었다. 염과 EDTA의 상대적 함량에 따른 제형 안정화에 관해서는 향후 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한 정확한 이온화와 파우더 분산성에 관한 상관관계를 연구하기 위해 pH에 따른 분산성 연구, 제타 포텐셜 측정 등의 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. V. A. Hackley, U. Paik, B. H. Kim, and S. G. Malghan, Aqueous Processing of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride: I, Dispersion Properties of Silicon Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1781 (1997).
2. J. Ho. Jean, and H. Ren. Wang, Dispersion of Aqueous Barium Titanate Suspensions with Ammonium Salt of Poly (methacrylic acid), *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1589 (1998).
3. N. Mandzys, E. Grulke, and T. Druffela, Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technology*, **160**(2), 121 (2005).
4. A. Balakrishna, P. Pizette, C. L. Martina, S. V. Joshib, and B. P. Sahab, Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders, *Acta Materialia*, **58**(3), 802 (2010).
5. G. Tari, S. M. Olherob, and J. M. F. Ferreirab, Influence of Temperature on Stability of Electrostatically Stabilized Alumina Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* **231**(2), 221 (2000).
6. R. R. Rao, H. N. Roopa, and T. S. Kannan, Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media, *Ceramics International*, **25**(3), 223 (1999).
7. H. S. Bae, M. K. Lee, W. W. Kim, and C. K. Rhee, Dispersion properties of TiO₂ nano-powder synthesized by homogeneous precipitation process at low temperatures, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **220**(1-3), 169 (2003).
8. V. S. Nguyena, D. Rouxela, R. Hadjia, B. Vincen-ta, and Y. Fortb, Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**(1), 382 (2011).
9. J. Y. Liu, S. N. Ma, J. Q. Xiang, and B. Suo, Effect of Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Dispersion of SiO₂ Nano-Powder in Aqueous System, *Advanced Materials Research*, **105**, 808 (2010).