J. Soc. Cosmet. Scientists Korea
Vol. 38, No. 2, June 2012, 119-131

유화제의 구조에 따른 W/O 에멀젼의 특성 및 안정도에 관한 연구

김 운 하† · 이 광 식 · 이 건 국

코리아나화장품

(2012년 4월 16일 접수, 2012년 5월 14일 수정, 2012년 6월 20일 채택)

An Experimental Study on the Property and Stability of W/O Emulsion by Various Structures of Emulsifier

Kim Woon Ha†, Lee Kwang Sik, and Lee Kun Kook

Coreana Cosmetics Co., Ltd, 204-1 Jeongchon-ri, Seonggeo-eup, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 330-833, Korea

(Received April 16, 2012; Revised May 14, 2012; Accepted June 20, 2012)

요 약: w/o 에멀젼은 내수성이 뛰어나고 보습 효과를 오랫동안 지속시킬 수 있으므로 화장품에 많이 사용하지만 안정도가 좋지 않기 때문에 안정한 w/o 에멀젼을 만들기 위해서는 전해질의 농도, 오일의 극성 정도, 수상의 비율, 유화제의 농도 등을 조절하는 것이 매우 중요하다. 안정도에 영향을 주는 여러 가지 요소 중에서 유화제의 구조에 따라 유화가능 여부와 안정도가 어떻게 달라지는지에 초점을 맞추고, 유화제를 구조적으로 polyglyceryl ester 계열, silicone 계열, sugar 계열 유화제 등으로 나누어서 실험을 진행하였다. 또한 유상에 사용되는 오일의 실리콘 함량을 다르게 하여 유화제의 유화 능력을 검토하였다. 실험 결과를 참고하여 유화제에 따른 에멀젼의 입자, 점도의 경시 변화 등의 w/o 에멀젼의 특성을 찾아내고, 여러 조건에서 에멀젼의 안정도를 관찰하였다.

Abstract: The W/O emulsion is widely used for cosmetics because of its water-proofing benefit and long-lasting moisturizing effect. However, because of low stability of the W/O emulsion, it is very important to control the concentration of electrolyte and emulsifying agent, and ratio of water phase. Among these factors, we focused on the effects of different structures of emulsifying agents on the change of stability. Emulsifying agents were sorted into polyglyceryl ester, silicone and sugar series. We also examined the emulsifyingability of emulsifier by changing the ratio of normal and silicon oil in the oil phase. Through these experimental results, we figured out the property of w/o emulsion depending on the types of emulsifiers, and observed the stability of emulsion considering the change of particles and viscosity over time.

Keywords: *W/O emulsion, emulsifier, particle, stability, viscosity*

1. 서 론

일반적으로 에멀젼은 오일상이 수상에 분산되어 있는 O/W 타입과 수상이 오일상에 분산되어 있는 W/O 타입으로 크게 나눌 수 있다. O/W 타입은 외상이 물인 형태로 사용감이 비교적 가볍고 제조가 용이하며 안정도가 뛰어난 장점을 가지고 있기 때문에 일반적인 화장품 제형으로 가장 많이 사용되고 있지만 내수성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 반해 W/O 타입은 외상이 오일이기 때문에 물에 대한 저항력이 강하고 외상의 오일이 피부에 오일막을 형성하여 피부 표면의 수분 증발을 막아주어서 보습효과가 탁월한 성질이 있으므로 화장품으로서 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 유화 화장품은 O/W 에멀젼이 주류를 이루고 있는데, 그 이유는 W/O 에멀젼을 피부에 도포했을 때 끈적이는 사용감을 소비자들이 선호하지 않으며, 특히 유화 안정성

† 주 저자 (e-mail: unha1323@coreana.co.kr)

의 확보에 어려움이 있기 때문이다.

W/O 에멀젼의 끈적이는 사용감은 수상의 비율을 증가시킴으로써 해결이 가능하다. 일반적으로 고내상 W/O 에멀젼은 내상(수상)의 비율이 74 % 이상인 것을 말하며 HIPRE (high internal phase ratio emulsion) [1,2], hydrocarbon gel [3], gel-emulsion [4,5] 등 다양한 이름으로 불린다. 고내상 W/O 에멀젼은 일반 W/O 에멀젼에 비교해서 물의 함유량이 많기 때문에 유성감을 억제한 산뜻한 감촉을 얻을 수 있다. 게다가 내수성이 높고 피부표면에 형성된 오일막은 피부 친화적이고, 보습 효과도 뛰어나다. 특히 최근의 연구로 각질층의 수분량을 적절하게 유지하는 것은 표피의 턴 오버뿐만 아니라 면역계를 포함하는 피부 전체의 항상성 유지에 관여하고 있다는 것이 밝혀져 있다. 하지만 내상의 비율이 증가할수록 급격하게 안정도가 감소하는데, 이는 에멀젼은 열역학적으로 불안정한 형태이며 시간이 지나면서 입자의 계면이 약해져서 내상을 이루는 물 입자들의 합일이 일어나고 결국은 분리가 되기 때문이다. 안정한 W/O 에멀젼을 만드는 일은 여러 분야의 산업에서 매우 중요하게 생각되는 요인이기 때문에 W/O 에멀젼에서 가장 문제가 되는 안정성에 관한 연구는 지금까지도 많이 이루어지고 있다. NaCl, KCl, $MgSO_4$와 같은 전해질을 적절하게 수상에 첨가하여 에멀젼의 안정도를 높이는 방법[6], 외상에 사용되는 오일의 극성을 잘 조절하여 W/O 에멀젼의 유변학적 특성에 영향을 주는 방법[7], 외상에 결정을 형성하는 왁스를 사용하거나 계면에 영향을 주는 콜로이드 물질을 첨가하여 에멀젼의 안정도를 높이는 방법[8-10] 등이 연구되었다. 이러한 관점에서 W/O 에멀젼의 단점을 보완하여 많은 양의 수분을 함유시켜서 산뜻한 사용감을 가질 수 있는 안정한 W/O 에멀젼 개발을 목적으로 연구를 시작하였다.

에멀젼을 O/W와 W/O 타입으로 결정짓는 가장 중요한 요인은 내상과 외상의 비율이 아니라 사용되어지는 유화제의 종류에 따라서 나뉜다. O/W 에멀젼은 보통 둘 이상의 유화제를 적절히 조합하여 안정한 에멀젼을 만들 수 있지만 W/O 에멀젼은 하나의 유화제를 효율적으로 선택하여 사용하면 안정한 에멀젼을 형성할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 W/O 에멀젼은 HLB (hydrophilie lipophilie balance) 값이 낮은 유화제를 사용하여 만들 수 있으며, 그 구조를 살펴보면 소수성 성질이 강하다[11]. 안정한 W/O 에멀젼을 형성하기 위해서는 sorbiran fatty acid esters (Spans) [12-14], sucrose esters [15], polyglyceryl esters, polyol esters [16], 그리고 계면 특성 등 제반 성질이 우수한 실리콘 계열 유화제[17,18]들이 널리 쓰인다.

W/O 에멀젼 형성에 사용되는 유화제는 크게 알킬 계열, 실리콘 계열, 당 계열, 혼합된 형태의 유화제 등으로 나눌 수 있으며 그 종류가 매우 다양하다. 본 연구에서는 여러 종류의 유화제를 구조적으로 분류하여 내상이 75 %인 W/O 에멀젼을 형성시키고, 에멀젼을 형성하는 능력과 입자 분포, 시간 경과에 따른 점도의 변화 등의 일반적인 특성과 상온, 고온, F/T 환경에서 2개월간 관찰하여 에멀젼의 안정도를 파악하였다. 다양한 유화제를 구조적으로 분류하여 유화제의 특성과 안정도, 점도의 변화 등을 관찰하여 안정한 W/O 에멀젼을 형성할 수 있는 시스템을 모색하고자 한다.

2. 재료 및 실험

2.1. 재료

유화제는 일반적으로 W/O 크림과 로션 제형에 사용되는 것으로 HLB값이 비교적 낮은 것들을 원료 공급 업체에서 제공 받아 사용하였다(Table 1). 유화제의 유화능력을 검토하기 위해서 유화제를 제외한 기본 처방을 확정하고 오일상은 실리콘 오일의 함량을 조절하여 2개의 시스템으로 나누었다. 외상에 사용한 오일은 Caprylic / capric triglyceride (Waglinol 3/9280, Industrial Quimica), Hydrogenated polydecene (Nexbase 2004FG, Jan Dekker Netherland)을 사용하였고, 실리콘 오일은 Cyclomethicone (KF995, Shin-Etsu)과 Dimethicone (SH 200/6cs, Dow Corning)을 사용하였다. 실리콘 오일의 함량이 높은 처방은 에멀젼의 안정도를 향상시키고, 점도를 높여주는 실리콘 엘라스토머(Dow Corning 9040 silicone elastomer blend, Dow Corning)를 사용하고, 에멀젼의 안정성을 향상시키기 위해서 오일 겔화제인 Quaternium-18 hectorite (Bentone 38, Elementis)를 사용하였다.

수상에는 글리세린(Glycerin Conc, Uniqema), 부틸렌글라이콜(1,3-BG, Daicel)을 사용하였고, 방부제로 메칠파라벤(P-M, Nipa)을 사용하였다. 그리고 chelating agent로 EDTA-2Na, 에멀젼의 안정도를 향상시키기 위해서 전해질로 NaCl을 사용하였다. 내상인 수상의 비율을 75 %로 고정하고, 외상인 실리콘 오일의 비율과 유화제의 종류에 따른 유화 가능 여부와 안정도를 체크하였다.

2.2. 실험 과정

유화제를 구조별로 세분화하고 외상에 사용되는 일반

Table 1. Emulsifier Used in This Study

Category	Emulsifier	Nominal composion
Polyglyceryl ester	Emalex DISG-2EX	Polyglyceryl-2 diisostearate
	Emalex GWIS-100EX	Glyceryl isostearate
	Isolan GI34	Polyglyceryl-4 isostearate
	Isolan GPS	Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate
	Imwitor 600	Polyglyceryl-6 polyricinoleate
	ER-60D	Polyglycerin-10 hexaerucate
	Lameform TGI	Polyglyceryl-3 diisostearate
	Dehymuls pgph	Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate
	GMS-205	Glyceryl stearate
	Hexaglyn PR-15	Polyglyceryl-6 ricinolate
	Decaglyn 5HS	Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate
PEG ester	Arlacel P135	PEG-30 Dipolyhydroxy Stearate
	Easynov	PEG-30 Dipolyhydroxy stearate/octyldodecanol/octyldodecyl xyloside
	Cetiol HE	PEG-7 glyceryl cocoate
Sugar ester	Crill 6	Sorbitan isostearate
	Crill 3	Sorbitan stearate
	Arlacel 83	Sorbitan sesquioleate
	Crill 4	Sorbitan oleate (C18 : 1)
	Olivem 900	Sorbitan olivate
	C2101	Sucrose hexaerucate
	C2102	Sucrose polyerucate
Ether	Brij 72	Steareth-2 (Polyehylene-2 stearyl ether)
Alkyl dimethicone copolyl	Abil EM 90	Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone
	Abil EM 97	Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone; pentasiloxane
Polyether modified silicone	KF6017	PEG-10 dimethicone
	KF6028	PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone
Polyglyceryl modified silicone	KF6104	Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone
Mixture	Emalex SS-5051	PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %)
	ABIL WE 09	Polyglyceryl-4 isostearate; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate

오일과 실리콘 오일의 비율을 달리하여 실험을 진행하였다. 내상의 비율을 75 %, 유화제의 함량을 2.0 %로 고정하고 일반 오일과 실리콘 오일의 비율을 1 : 3, 3 : 1로 나누어서 각 유화제들의 유화 능력 및 안정도를 관찰하였다. 기본적인 에멀젼 처방은 간단하게 구축하였으며, 간단히 요약하였다(Table 2). W/O 에멀젼의 안정도를 향상시키기 위해서 전해질인 NaCl을 1.0 % 사용하였고 실리콘 오일의 비율이 높은 처방에서는 안정도를 향상시키기 위하여 실리콘 엘라스토머를 1.5 % 사용하였다.

오일상의 점도를 높이고 에멀젼의 안정도를 향상시키기 위해 Quaternium-18 hectorite는 실리콘 상에 Agi mixer로 30 min 동안 충분히 습윤시킨 후 유상에 투입하였고, 마지막으로 유화제를 유상에 투입하고 60 ℃로 가온한 후 1500 rpm으로 5 min 간 천천히 교반하였다. 수상도 60 ℃로 가온한 후 5 min 간 천천히 유상에 투입하면서 1차 유화를 진행하였다. 그 후 가온 절차 없이 온도

Table 2. Ingredient and Composition of Emulsion [wt%]

	Ingredient	Si : Oil = 1 : 3	Si : Oil = 3 : 1
A	Emulsifier	2.0	2.0
	Cyclomethicone	3.6	12.1
	Dimethicone	2.0	3.2
	Silicone elastomer	-	1.5
	Quaternium-18 hectorite	0.6	0.6
	Caprylic/capric triglyceride	10.8	3.6
	Hydrogenated polydecene	6.0	2.0
B	1,3-BG	6.0	
	Glycerine	6.0	
	P-M	0.2	
	EDTA-2Na	0.02	
	NaCl	1.0	
	Water	to 100	

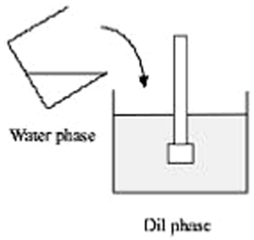


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of W/O emulsion.

를 60 ℃에서 45 ℃로 천천히 냉각하면서 2000 rpm으로 10 min 간 2차 유화를 진행하였다. W/O 에멀젼 실험 방법은 간단히 묘사하였다(Figure 1).

2.3. 기기 및 분석

유화 과정은 T. K. Homomixer Mark Ⅱ Model 2.5를 사용하여 진행하였고, 실험이 종료된 후 30 ℃로 냉각한 후 Brookfield DV-Ⅱ+PRO Viscometer를 이용하여 점도를 측정하고, 시간이 지남에 따라서 점도의 변화를 계속해서 관찰하였다. 그리고 유화제의 구조에 따라서 나타나는 특성과 안정도를 체크하기 위해서 Nikon Optophoto2-POL 편광 현미경을 이용하여 입자를 관찰하였다. 실험이 완료된 샘플은 상온, 고온(45 ℃), cycling (-4 ~ 40 ℃), Freeze-Thaw 환경에서 2개월간 안정도를 체크하였다. 특히 W/O 에멀젼은 Freeze-Thaw (F/T) 환경에서 매우 불안해지며[19,20] 주기가 반복될수록 결국 분리되기 때문에 주의를 기울여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에멀젼 형성 능력

총 29개의 유화제를 이용하여 유화를 진행한 결과, Glyceryl stearate (GMS-205), PEG-7 glyceryl cocoate (Cetiol HE), Steareth-2 (Polyethylene-2 stearyl ether) (Brij 72), Sorbitan stearate (Crill 3) 4개의 유화제를 제외하고 사용한 모든 유화제가 유화를 가능하게 하였다. 하지만 PEG-30 dipolyhydroxy stearate (Arlacel P135)는 외상의 오일의 실리콘 함량이 적을 경우 유화가 가능하였지만 실리콘 오일의 함량이 높은 경우 유화가 되지 않았다. 이는 유화제가 오일상과의 계면에서 실리콘 오일과 상용성이 부족하여 튼튼한 계면을 형성하지 못한 것이라고 예상된다. 또한 Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone ; pentasiloxane 경우에도 실리콘 함량이 높은 시스템에서 유화가 쉽게 가능하였지만 실리콘 함량이 낮은 시스템에는 Homomixer의 rpm의 세기를 증가시키고, 유화 시간을 연장하여도 유화가 이루어지지 않았다. 각 유화제의 유화 가능 여부는 Table 3에 요약하였다.

3.2. 유화 안정도

유화제에 따라서 유화가 가능한 샘플을 각각 상온, 45 ℃, cycling 조건 하에서 2개월간 안정도를 체크하였고, F/T 조건의 안정도는 주기를 7회 반복하여 안정도를 체크 하였다. 그 결과, 절반 이상의 유화제가 다른 조건에서는 에멀젼이 분리되지 않고 안정한 것을 확인하였지만 F/T 환경에서는 분리되는 현상이 나타났다. poly

Table 3. Ability of Emulsification

Nominal composion	Ability of emulsification	
	Si : Oil = 1 : 3	Si : Oil = 3 : 1
Polyglyceryl-2 Diisostearate	○	○
Glyceryl isostearate	○	○
Polyglyceryl-4 isostearate	○	○
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate	○	○
Polyglyceryl-6 polyricinoleate	○	○
Polyglycerin-10 hexaerucate	○	○
Polyglyceryl-3 diisostearate	○	○
Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate	○	○
Glyceryl stearate	■	■
Polyglyceryl-6 ricinolate	○	○
Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate	○	○
PEG-30 dipolyhydroxy stearate	○	■
PEG-30 dipolyhydroxy stearate/octyldodecanol/octyldodecyl xyloside	○	○
PEG-7 glyceryl cocoate	■	■
Sorbitan isostearate	○	○
Sorbitan stearate	■	■
Sorbitan sesquioleate	○	○
Sorbitan oleate (C18 : 1)	○	○
Sorbitan olivate	○	○
Sucrose hexaerucate	○	○
Sucrose polyerucate	○	○
Steareth-2 (Polyehylene-2 stearyl ether)	■	■
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone	○	○
Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone; pentasiloxane	■	○
PEG-10 dimethicone	○	○
PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	○	○
polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	○	○
PEG-10 Dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %)	○	○
Polyglyceryl-4 isostearate; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate	○	○

(○ : possibility, ■ : impossibility)

glyceryl-2 diisostearate (Emalex DISG-2EX)의 경우 상온에서도 실리콘 오일의 함량에 관계없이 분리되는 현상을 관찰하였고 정해진 W/O 에멀젼 처방에서 안정도가 가장 좋지 않았다. 알킬 체인을 기본 골격으로 하는 유화제인 Polyglyceryl-4 diisostearate / polyhydroxystearate / sebacate (Isolan GPS), Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate (Decaglyn 5HS)은 실리콘 오일의 함량이 적은 경우에 상온, 45 ℃, cycling 조건에서 안정하였지만 실리콘 함량이 높은 경우 분리되는 현상을 관찰하였다. 이와 같은 현상은 사용된 알킬 계열 유화제가 실리콘 오일과의 상용성이 좋지 않다고 판단할 수 있다. 실리콘 계열 유화제 중에서도 이와 같은 현상을 관찰할 수 있는데, PEG-10 dimethicone (KF6017), PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %) (Emalex SS-5051)의 경우 실리콘 오일의 함량이 높은 경우에는 F/T 조건에서도 안정도가 우수한 결과를 얻었지만 실리콘 함량이 낮은 경우, 상온에서도 분리되는 현상을 관찰하였다.

Sorbitan isostearate (Crill 6)의 경우는 좀 특이한 결과

Table 4. Stability of W/O Emulsion

Nominal composion of emulsifier	Stability							
	r.t		45 ℃		cycling		F/T	
	1 : 3	3 : 1	1 : 3	3 : 1	1 : 3	3 : 1	1 : 3	3 : 1
Polyglyceryl-2 diisostearate	■	■	■	■	■	■	■	■
Glyceryl isostearate	○	○	○	○	○	○	■	■
Polyglyceryl-4 isostearate	○	○	○	○	○	○	■	■
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate	○	■	○	■	○	■	○	■
Polyglyceryl-6 polyricinoleate	○	○	○	○	○	○	○	○
Polyglycerin-10 hexaerucate	○	○	○	○	○	○	■	■
Polyglyceryl-3 diisostearate	○	○	○	○	○	○	○	○
Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate	○	○	○	○	○	○	○	○
Polyglyceryl-6 ricinolate	○	○	○	○	○	○	■	■
Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate	○	■	○	■	○	■	■	■
PEG-30 dipolyhydroxy stearate	○		○		○		■	
PEG-30 dipolyhydroxy stearate/octyldodecanol/octyldodecyl xyloside	○	○	○	○	○	○	○	■
Sorbitan isostearate	■	○	■	○	■	○	■	○
Sorbitan sesquioleate	○	○	○	○	○	○	○	○
Sorbitan oleate (C18 : 1)	○	○	○	○	○	○	○	○
Sorbitan olivate	○	○	○	○	○	○	■	■
Sucrose hexaerucate	○	○	○	○	○	○	○	○
Sucrose polyerucate	○	○	○	○	○	○	○	○
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone	○	○	○	○	○	○	○	○
Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone; pentasiloxane		○		○		○		○
PEG-10 dimethicone	■	○	■	○	■	○	■	○
PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	○	○	○	○	○	○	○	○
polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	○	○	○	○	○	○	○	○
PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %)	■	○	■	○	■	○	■	○
Polyglyceryl-4 isostearate; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate	○	○	○	○	○	○	○	○

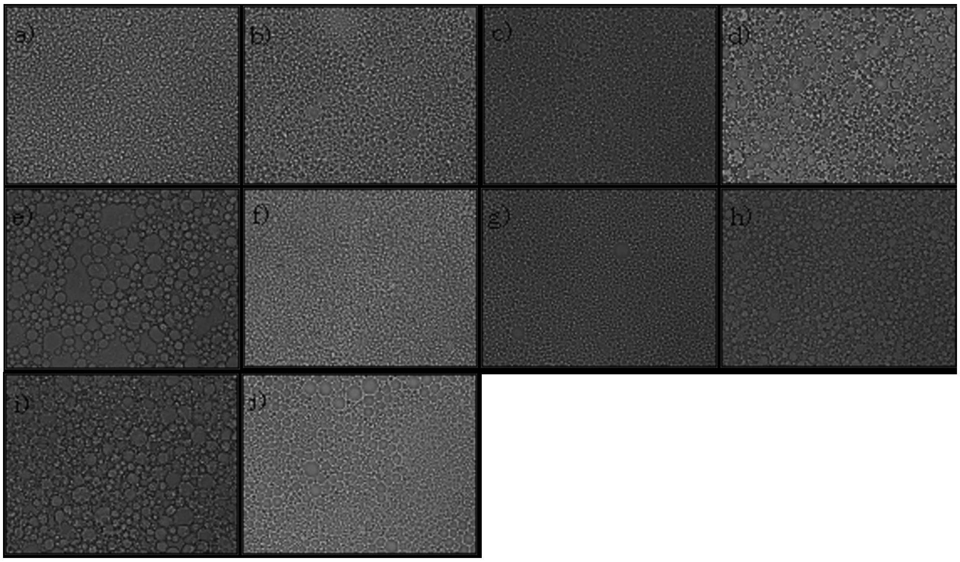
(1 : 3 / 3 : 1 = ratio of nomal oil and silicone oil, ○ : stability, ■ : separation)

를 관찰하였다. 알킬 계열 체인을 기본 골격으로 하는 구조이지만 실리콘 오일의 함량이 낮은 경우에는 상온에서 분리되는 현상을 관찰하였다. 반면에 실리콘 오일의 함량이 높은 경우에는 F/T 조건에서도 분리되지 않고 안정하였는데, 이는 유화제의 구조적인 특성과 관련 있으며 실리콘 오일의 함량이 높은 시스템에서 구조적으로 잘 배열되는 계면 특성을 보여서 안정한 에멀젼을 형성하였다고 예상된다.

총 25개 유화제의 안정도를 관찰한 결과 외상의 실리콘 오일의 함량에 상관없이 알킬 계열 유화제 중에서 Polyglyceryl-6 polyricinoleate (Hexaglyn PR-15), Polyglyceryl-3 diisostearate (Lameform TGI), Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH), Sorbitan sesquioleate (Arlacel 83), Sorbitan oleate (C18 : 1)

Figure 2. Structure of Polyglyceryl-3 Diisostearate.

〈Normal oil : Silicone oil = 1 : 3〉



〈Normal oil : Silicone oil = 3 : 1〉

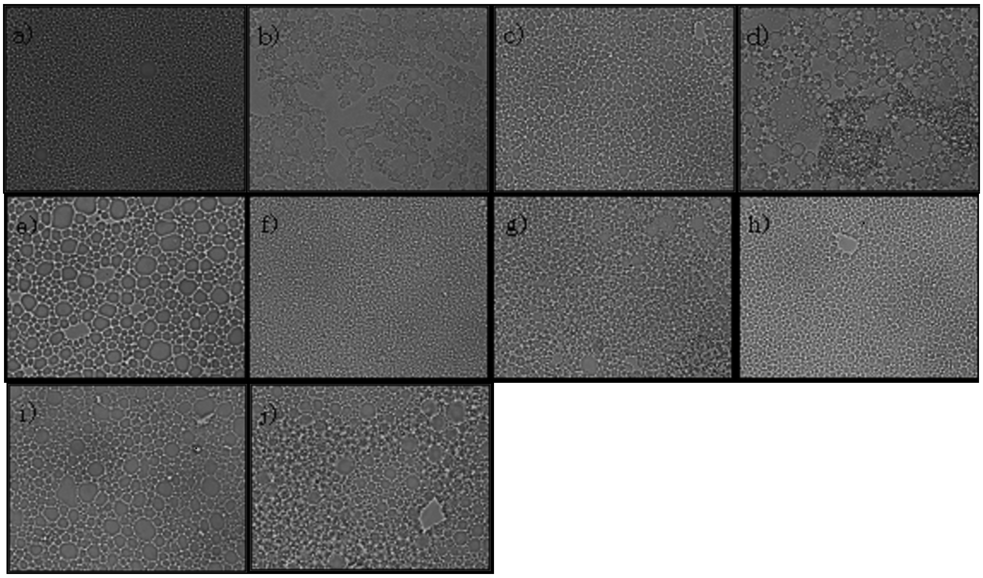


Figure 3. A Particle Property of Polyglyceryl Ester Series Emulsifier by Contents of Silicone Oil (× 40).
a) Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate (HLB 8.0), b) Polyglyceryl-6 polyricinoleate (HLB 7.0), c) Polyglycerin-10 hexaerucate (HLB 7.0), d) Polyglyceryl-6 ricinolate (HLB 6.5), e) Polyglyceryl-4 isostearate (HLB 5.0), f) Polyglyceryl-3 diisostearate (HLB 5.0), g) Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate (HLB 5.0), h) Polyglyceryl-2 diisostearate (HLB 4.0), i) Glyceryl isostearate (HLB 3.8), j) Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate

(HLB 3.5). 〈Normal Oil : Silicone Oil = 1 : 3〉 〈Normal Oil : Silicone Oil = 3 : 1〉

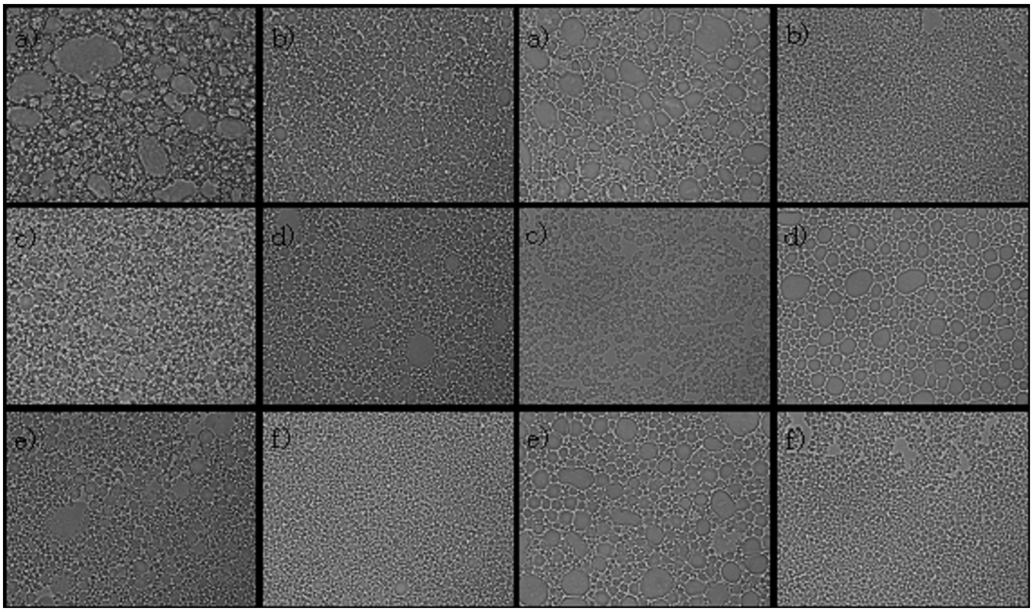


Figure 4. A Particle Property of Sugar Ester Series Emulsifier by Contents of Silicone Oil (× 40).
a) Sorbitan olivate (HLB 4.7), b) Sorbitan isostearate (HLB 4.2), c) Sorbitan sesquioleate (HLB 3.7), d) Sucrose polyerucate (HLB 1.0 ~ 2.0), e) Sucrose hexaerucate (HLB 1.0), f) Sorbitan oleate (C18 : 1) (HLB 2.0).

(Crill 4), Sucrose hexaerucate (C2101), Sucrose polyerucate (C2102) 7개의 유화제가 모든 조건에서 안정한 것을 관찰하였다. 또한 실리콘 계열 유화제는 Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone (Abil EM 90), PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (KF6028), Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (KF6104), Polyglyceryl-4 isostearate ; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone ; hexyl laurate (ABIL WE 09) 4개의 유화제가 모든 조건에서 안정한 것을 관찰하였다. 각 유화제의 안정도는 Table 4에 요약하여 나타내었다.

3.3. 입자 분석

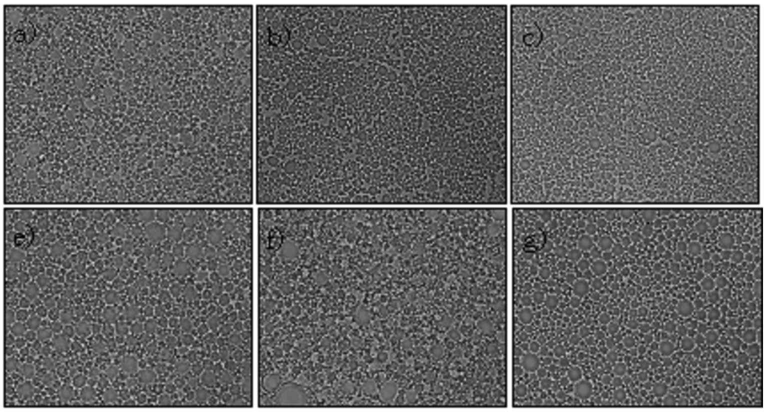
3.3.1. Polyglyceryl Ester계 유화제

Polyglyceryl ester계 유화제는 실리콘 오일의 함량이 작은 시스템에서 입자가 좀 더 조밀하고 계면이 튼튼하게 형성되었다. 그리고 같은 유화제를 사용하였을 때 실리콘 오일의 함량이 작은 시스템에서 입자가 조금 작게 형성되었다. 입자를 살펴보면 polyglyceryl계 유화제는 오일의 함량에 상관없이 HLB값이 높을수록 입자가 작아지는 경향이 있다. 그리고 동일한 HLB값을 가질 때 단일 원료보다 혼합 원료일 때(예를 들어 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate) 입자가 작은 것을 관찰하였고 Polyglyceryl-4 isostearate의 경우 오일의 함량에 상관없이 입자가 가장 큰 것을 관찰하였다. 그리고 Polyglyceryl-3 diisostearate의 경우는 입자가 매우 작았는데 이는 유화제 구조가 좌우 대칭 구조이기 때문에 축을 중심으로 유연한 특성을 가지므로 유화제가 계면에서 매우 조밀하게 배열하여 입자가 작아질 것이라고 예상된다(Figure 2). Polyglyceryl ester계 유화제의 오일의 함량에 따른 입자 크기 및 모양은 Figure 3에 나타내었다.

3.3.2. Sugar Ester계 유화제

Sugar ester계 유화제 polyglyceryl ester 계열 유화제와는 다르게 실리콘 오일의 함량이 낮은 시스템에서 HLB 값이 높을수록 입자가 커지는 경향이 있다. Sorbitan isostearate는 실리콘 함량에 관계없이 입자가 조밀하고 둥근 모양을 갖고 있었지만 실리콘 함량이 낮은 시스템에서 시간이 지남에 따라 분리되는 현상을 관찰하였다. 실리콘 오일의 함량이 높은 시스템에서 분자량이 크고, 구조적으로 복잡한 유화제인 Sucrose polyerucate와 Sucrose hexaerucate는 실리콘 오일과 상용성이 좋지 못하고, 계면에 배열할 때 유화제 서로 간에 입체적인 방해

<Normal Oil : Silicone Oil = 1 : 3>



<Normal Oil : Silicone Oil = 3 : 1>

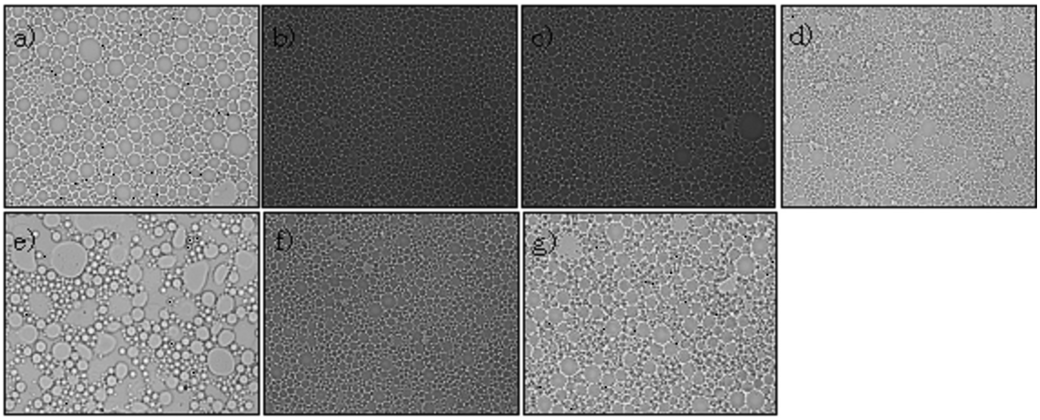


Figure 5. A particle property of silicone series emulsifier by contents of silicone oil (× 40).
a) Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (HLB 5.5), b) PEG-10 dimethicone (HLB 4.5), c) PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 4.0), d) Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone; pentasiloxane (HLB 3.5), e) Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 3.0), f) PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %), g) Polyglyceryl-4 isostearate; Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate.

를 받아서 입자가 큰 것을 관찰할 수 있었다. 그렇지만 실리콘 오일의 함량이 낮은 시스템에서 분자량이 큰 유화제는 오일과 상용성이 좋고, 분자들이 서로 네트워크를 이루어서 입자를 작게 하고 유화 안정도 및 점도 경시 변화에서도 고분자와 비슷하게 점도를 유지하거나 에멀젼을 안정화한다(Figure 4).

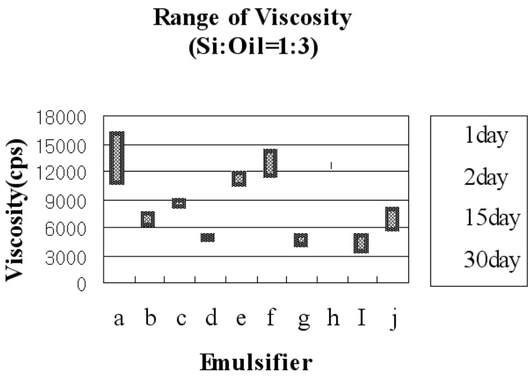
3.3.3. Silicone계 유화제

실리콘 계열 유화제들은 대체적으로 알킬 계열 유화제들보다 작고 고른 형태의 입자를 가진다. 하지만 실리콘 오일과의 상용성과는 상관없이 실리콘 오일의 함량이 높은 시스템에서 입자의 더 큰 것을 관찰하였지만 입자가 매우 고르게 분포되어 있고 계면도 튼튼하게 형성되어 시간이 지나도 안정한 에멀젼을 유지하였다. Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone의 경우 다른 유화제에 비해 입자가 좀 더 큰 것을 관찰하였는데(Figure 5), 이는 유화제 구조가 가지형(branched)이어서 계면에 배열할 때 입체적인 장애 효과로 좀 더 큰 입자를 형성하였다고 말할 수 있다.

3.4. 점도 변화

3.4.1. Polyglyceryl Ester계 유화제

알킬 체인을 기본 골격으로 하는 유화제는 실리콘 오일의 함량이 적은 유화 시스템에서 점도의 변화가 적은 것을 관찰하였다. 이는 외상인 오일상과의 상용성이 가



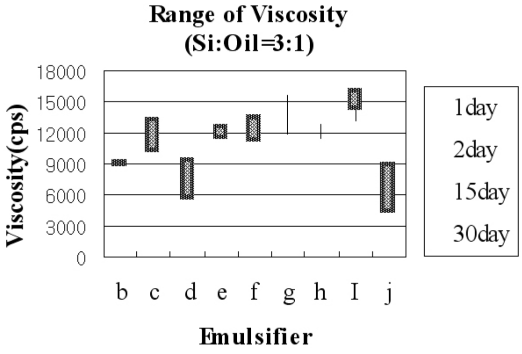


Figure 6. Range of viscosity of W/O emulsion using polyglyceryl ester.

Table 5. Aging Viscosity of W/O Emulsion Using Polyglyceryl Ester

Si : Oil = 1 : 3	1 day	2 day	15 day	30 day
a) Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate (HLB 8.0)	16000	11600	10960	10560
b) Polyglyceryl-6 polyricinoleate (HLB 7.0)	7360	7040	6320	6080
c) polyglycerin-10 hexaerucate (HLB 7.0)	8800	8880	8000	7920
d) polyglyceryl-6 ricinolate (HLB 6.0)	5040	4560	4480	4400
e) polyglyceryl-4 isostearate (HLB 5.0)	11840	10400	10720	10320
f) polyglyceryl-3 diisostearate (HLB 5.0)	14160	12560	11680	11280
g) Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate (HLB 5.0)	4960	4480	3920	3920
h) Polyglyceryl-2 diisostearate (HLB 4.0)	13040	12160	separation	separation
i) Glyceryl isostearate (HLB 3.8)	5120	3920	3440	3200
j) Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate (HLB 3.5)	7920	6880	6160	5600
Si : Oil = 3 : 1	**1 day**	**2 day**	**15 day**	**30 day**
b) Polyglyceryl-6 polyricinoleate (HLB 7.0)	9120	9280	8800	8720
c) Polyglycerin-10 hexaerucate (HLB 7.0)	13200	12000	10000	10080
d) Polyglyceryl-6 ricinolate (HLB 6.0)	9360	6720	6080	5600
e) Polyglyceryl-4 isostearate (HLB 5.0)	12640	11840	11480	11400
f) Polyglyceryl-3 diisostearate (HLB 5.0)	13400	12080	11520	11200
g) Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate (HLB 5.0)	15680	11760	separation	separation
h) Polyglyceryl-2 diisostearate (HLB 4.0)	12880	11440	separation	separation
i) Glyceryl isostearate (HLB 3.8)	16000	13120	14480	14080
j) Polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate (HLB 3.5)	9040	7680	5040	4240

장 큰 이유라고 판단된다. Polyglyceryl ester계 유화제는 실리콘 오일의 함량이 적은 시스템에서 대부분 점도의 변화가 크지 않았지만, Polyglyceryl-10 pentahydroxystearate (a)의 경우는 초기 점도와 시간이 경과한 후 점도의 차이가 매우 큰 것을 관찰하였다(Figure 6). 또한 Polyglyceryl-2 diisostearate (h)의 경우 실리콘 오일의 함량에 관계없이 15일 경과 점도 측정 시 상이 분리되는 것을 관찰하였다. 실리콘오일의 함량이 적은 시스템에서

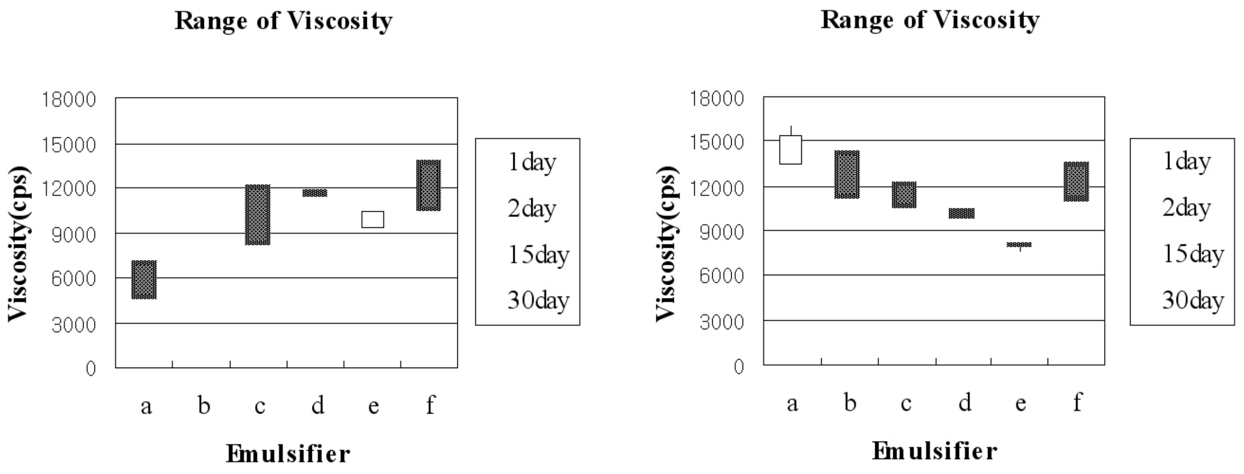


Figure 7. Range of viscosity of W/O emulsion using sugar ester.

Table 6. Aging Viscosity of W/O Emulsion Using Sugar Ester

Si : Oil = 1 : 3	1 day	2 day	15 day	30 day
a) Sorbitan olivate (HLB 4.7)	6980	5760	4880	4480
b) Sorbitan isostearate (HLB 4.2)	16280	separation	separation	separation
c) Sorbitan sesquioleate (HLB 3.7)	11920	10240	8960	8160
d) Sucrose polyerucate (HLB 1.0 ~ 2.0)	11680	11860	11520	11360
e) Sucrose hexaerucate (HLB 1.0)	9280	9280	10320	10320
f) Sorbitan oleate (C18:1) (HLB 2.0)	13680	11600	10400	10320
Si : Oil = 3 : 1	1 day	2 day	15 day	30 day
a) Sorbitan olivate (HLB 4.7)	13440	14160	16080	15420
b) Sorbitan isostearate (HLB 4.2)	14240	12800	11680	11120
c) Sorbitan sesquioleate (HLB 3.7)	12080	11040	10640	10400
d) Sucrose polyerucate (HLB 1.0 ~ 2.0)	10320	9920	9800	9880
e) Sucrose hexaerucate (HLB 1.0)	8080	7600	8080	7920
f) Sorbitan oleate (C18 : 1) (HLB 2.0)	13360	12240	11440	11040

는 Polyglyceryl-6 polyricinoleate (b), Polyglycerin-10 hexaerucate (c), Polyglyceryl-6 ricinolate (d), Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate (g)가 시간에 지남에 따라서 점도의 변화가 적었으며, Polyglyceryl-6 polyricinoleate (b) 유화제는 실리콘 오일의 함량에 영향을 받지 않고 점도 경시 변화도 작은 것을 알 수 있었다(Table 5).

3.4.2. Sugar Ester계 유화제

당 계열 유화제들은 대부분 외상의 실리콘 오일의 함량에 관계없이 점도 변화가 크지 않았다. 하지만 실리콘 오일의 함량이 많을 때, Sorbitan olivate를 사용하면 점도가 점점 증가하는 현상을 보였고, 실리콘 오일의 함량이 적을 때, Sucrose hexaerucate를 사용하면 점도가 점차 증가하는 것을 관찰하였다. 실리콘오일의 함량에 관계없이 sucrose 계열의 유화제는 시간이 지남에 따라 점도의 변화가 크지 않고, 안정한 에멀젼을 유지하였다 (Figure 7, Table 6). 실험을 통해서 HLB값과 점도의 상관관계는 크게 없었으며, 유화제의 구조에 따라서 계면에 배열하는 특성이 다르기 때문에 점도의 차이가 생긴다고 예상된다.

3.4.3. Silicone계 유화제

실리콘계 유화제는 실리콘과의 상용성이 좋기 때문에

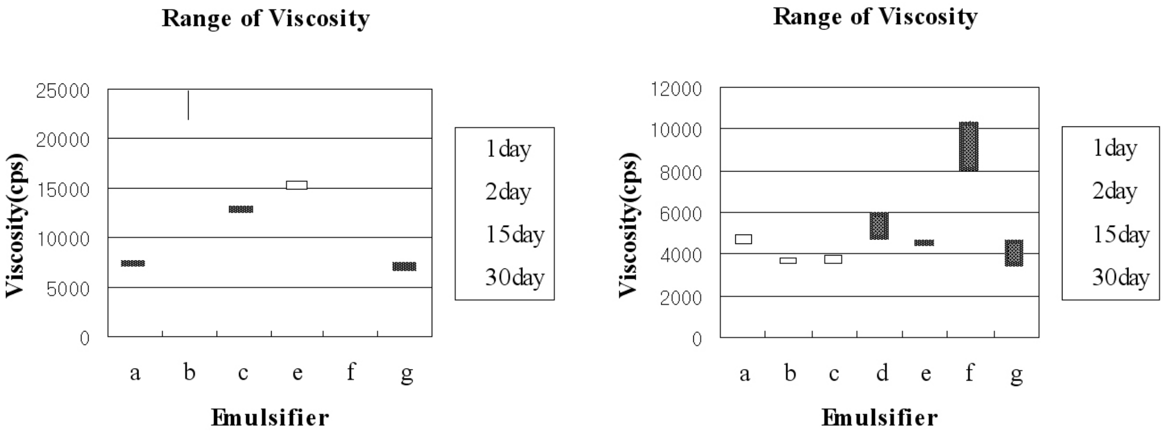


Figure 8. Range of viscosity of W/O emulsion using silicone modified emulsifier.

Table 7. Aging Viscosity of W/O Emulsion Using Silicone Modified Emulsifier

Si : Oil = 1 : 3	1 day	2 day	15 day	30 day
a) Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (HLB 5.5)	7520	7600	7280	7120
b) PEG-10 dimethicone (HLB 4.5)	24800	21800	separation	separation
c) PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 4.0)	12960	13040	12560	12400
e) Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 3.0)	14800	15020	15440	15600
f) PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %)	29040	separation	separation	separation
g) Polyglyceryl-4 isostearate; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate	7360	7040	6720	6560
Si : Oil = 3 : 1	**1 day**	**2 day**	**15 day**	**30 day**
a) Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (HLB 5.5)	4480	4640	4480	4880
b) PEG-10 dimethicone (HLB 4.5)	3520	3440	3760	3840
c) PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 4.0)	3440	3680	3920	3880
d) Bis-PEG/PPG-14/14 dimethicone ; pentasiloxane (HLB 3.5)	5840	5520	4640	4660
e) Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone (HLB 3.0)	4560	4560	4400	4400
f) PEG-10 dimethicone (55 %) & dimethicone (45 %)	10240	10320	8880	8800
g) Polyglyceryl-4 isostearate ; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate	4560	4080	3440	3400

실리콘 오일의 함량이 높은 경우에 안정성이 좋았다. 하지만 실리콘 오일의 함량이 낮은 경우에도 Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone, PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone, Polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone, Polyglyceryl-4 isostearate; cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone; hexyl laurate 4개의 유화제는 점도의 경시 변화가 작았다. 그리고 실리콘계 유화제를 사용했을 때, 실리콘 오일의 함량이 적은 시스템에서 점도가 낮게 형성되고 시간이 지남에 따라서 점도의 변화가 크지 않았는데(Figure 8, Table 7), 이러한 유화제를 적절히 이용하면 점도가 낮고 안정한 W/O 에멀젼 제품을 개발하는 데 도움이 될 것이다.

4. 결　　론

안정한 W/O 에멀젼을 형성하기 위해서 구조적으로 다른 여러 종류의 유화제를 사용하여 에멀젼의 안정도 및 점도 변화를 관찰하였다. 유화제와 오일 간의 상용성의 문제로 알킬 계열 유화제는 대부분이 실리콘 오일의 함량이 적은 시스템에서 유화가 잘 이루어지고 안정성

또한 좋았다. 마찬가지로 실리콘 계열 유화제는 실리콘 오일의 함량이 높은 시스템에서 유화가 잘 이루어지고, 안정성이 좋은 것을 관찰하였다. 또한 실리콘 계열 유화제는 실리콘 오일의 함량이 높은 시스템에서 점도가 낮으면서 시간이 경과함에 따라 점도의 변화가 거의 없었고, 안정성이 매우 우수한 에멀젼을 형성하였다. 하지만 이러한 유화제와 오일 사이의 상용성과 무관한 결과를 보이는 유화제도 존재하였다(Sorbitan isostearate, Crill 6). 이는 이러한 유화제가 계면에서 배열할 때, 구조적으로 안정하고 단단하게 유지되어 점도 경시 변화도 적고 안정도가 우수한 것이라고 생각된다. 앞으로 유화제의 구조에 따라서 계면에서 배열하는 패턴이나, 유화제 구조가 유화 능력에 미치는 영향 등을 연구하여 안정한 W/O 에멀젼 시스템을 구축할 수 있도록 연구를 진행할 예정이다.

내상의 비율을 75 %로 고정하여 실험을 진행하고, 유화제의 구조별로 유화 가능 여부, 입자의 특성, 점도의 경시 변화를 관찰하였다. 이를 바탕으로 유화 안정도를 향상시키는 여러 방법을 적용하거나, 전상 유화법 등을 적용하여 내상의 비율을 증가시켜서 기존 W/O 에멀젼의 단점인 끈적이는 사용감을 개선할 수 있다. 또한 내상인 수상의 비율을 증가시키면서 안정한 에멀젼을 형성하게 되면 특이한 사용감을 갖는 제품도 개발할 수 있다. 유화제의 구조적인 특성을 파악한 후, 적절하게 사용하여 안정한 에멀젼 시스템을 구축한다면 화장품, 식품 등의 여러 산업에 유용하게 응용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. K. J. Lissant, Structure of High-internal-phase-ratio emulsions, *J. Colloid and Interface Sci.*, **47**(2), 416 (1974).
2. K. J. Lissant, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 141 (1970).
3. H. Hoffmann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **32**, 123 (1990).
4. H. Kunieda, N. Yano, and C. Solans., *Colloids Surf.*, **36**, 313 (1989).
5. R. Pons, C. Solans, and M. J. Stebe, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **89**, 110 (1992).
6. M. P. Aronson and M. F. Petko, High concentrated water-in-oil emulsion: Influence of electrolyte on their properties and stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **159**, 134 (1993).
7. C. I. Park, W. G. Cho, and S. J. Lee, Emulsion stability of cosmetic creams based on water-in-oil high internal phase emulsions, *Korea-Australia Rheology Journal*, **15**, 125 (2003).
8. S. M. Hodge and D. Rousseau, Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals, *Food Res. Int.*, **36**(7), 695 (2003).
9. S. M. Hodge and D. Rousseau, Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**(3) 159 (2005).
10. A. Macierzanka, H. Szelag, and T. Moschakis, *Langmuir*, **22**(6) 2487 (2006).
11. F. O. Opawale and D. J. Burgess, Influence of interfacial properties of lipophilic surfactants on water-in-oil emulsion Stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **197**, 142 (1998).
12. P. Sherman, *J. Colloid Sci.*, **8**, 35 (1953).
13. L. S. C. Wan and P. F. S. Lee, Studies on surface film of sorbitan esters at the air/water interface, *Can. J. Pharm. Sci.*, **8**(4), 137 (1973).
14. D. W. Criddle and A. L. Meager, *J. Appl. Phys.*, **26**, 838 (1955).
15. M. A. Pes, K. Aramaki, and N. Nakamura, *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 666 (1996).
16. A. Macierzanka and H. Szelag, Microstructural behavior of water-in-oil emulsions stabilized by fatty acid esters of propylene glycol and zinc fatty acid salt, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **281**, 125 (2006).
17. I. Baquerizo, M. A. Ruiz, and J. A. Holgado, *Il Farmaco*, **55**, 583 (2000).
18. Y. Sela, S. Magdassi, and N. Garti, *Journal of Controlled Release*, **33**, 1 (1995).
19. C. Lin, G. H. He, C. X. Dong, H. J. Liu, and G. K. Xiao, *Langmuir*, **24**(10), 5291 (2008).
20. S. Ghosh and D. Rousseau, Freeze-thaw stability of water-in-oil emulsions, *J. Colloid and Interface Science*, **339**, 91 (2009).