

화장품용 오일 타입에 따른 나노에멀전의 융복합 화장품 적용

조완구
전주대학교 기초의과학과

Application of Nanoemulsions upon Type of Cosmetic Oils for Convergence Type of Cosmetics

Wan-Goo Cho

Dept. of Basic Medical Science, Jeonju University

요 약 본 연구에서는 Tween 80/Span 80의 유화계에서, PIC(Phase Inversion Composition) 방법으로, 80 oC에서 화장품용 오일의 나노에멀전 형성 가능성과 오일의 구조에 따른 나노에멀전의 안정성에 대하여 평가하였다. 탄화수소 계열의 LP 70, Isopar H 및 Pripure 3759는 모두 입도 분포가 40 nm 내외의 안정한 나노에멀전을 형성하였다. 직쇄 구조의 실리콘 오일은 불안정한 에멀전을 형성하였으나 환상 또는 짧은 사슬의 실리콘 오일은 안정한 나노에멀전을 형성하였다. 에스테르 오일류에서는 분자량이 증가함에 따라 입도가 증가하였고 분자량이 약 450 이상에서는 안정한 나노에멀전을 얻을 수 없었다. 오일의 친수성과 친유성을 고려하여 계산하는 요구 HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) 값에 대한 나노에멀전의 입도는 HLB 값이 8-10 정도 범위에서 가장 입도가 작았다.

주제어 : 나노에멀전, 화장품용 오일, 안정성, 상전이 유화, 융합

Abstract In this study, the formation potential and the stability of nano-emulsions were evaluated according to the structure of various cosmetic oils in Tween 80/Span 80 system using PIC method at 80 oC. LP 70, Isopar H and Pripure 3759 of hydrocarbons were both form a stable nano-emulsion, particle size distribution of about 40 nm. A linear structure of silicone oil formed an unstable emulsion, but cyclic or short chain oil formed was a stable nano-emulsion. In ester oils, the particle size of emulsions increases with increasing molecular weight of oils and a stable nano-emulsion could not be obtained in the molecular weight of about 450. The particle size of the nano-emulsion against required HLB value for calculating in consideration of the lipophilic and hydrophilic oil was smaller in the HLB of 8-10.

Key Words : Nanoemulsion, cosmetic oils, stability, PIC emulsification, convergence

* 본 논문은 2014년 글로벌코스메틱사업단의 학술연구비에 의하여 지원되었음

Received 9 February 2015, Revised 24 March 2015
Accepted 20 April 2015
Corresponding Author: Wan Goo Cho
(Dept. of Basic Medical Science, Jeonju University)
Email: wgcho@jj.ac.kr
ISSN: 1738-1916

© The Society of Digital Policy & Management. All rights reserved.
This is an open-access article distributed under the terms of the
Creative Commons Attribution Non-Commercial License
(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>), which permits
unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any
medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

나노에멀전은 입자가 50~200 nm의 크기를 가지며 열역학적으로 안정한 마이크로에멀전과는 달리 운동학적으로만 안정하다[1,2]. 그러나 나노에멀전은 매크로에멀전과는 달리 입자들 사이의 응집 현상이나 합일현상이 없기 때문에 낮은 점도 조건에서도 장기간 안정하다[3,4]. 나노에멀전은 입자 크기의 특성 때문에 육안으로 투명 또는 반투명으로 보이며 따라서 나노에멀전은 기본적으로 과학적인 흥미를 유발할 뿐만 아니라 실용적인 측면에서도 화장품, 의약품, 화학분야에서 다양하게 연구되고 있다[5,6]. O/W 타입 나노에멀전은 오래전부터 연구되어 왔으며 많은 연구자들이 검토하였다[7,8].

생활용품이나 화장품 분야에서 나노에멀전이 유용한 제형으로 사용되는 것은 이유는 다음과 같다. 첫째, 나노에멀전은 입자가 매우 작아, 입자의 브라운 운동으로 중력의 영향을 받지 않아 침전 또는 크리밍 현상에 자유롭다. 둘째, 작은 입자로 응집 현상이 없어 에멀전이 분리될 가능성이 낮다. 셋째, 작은 입자는 입자의 변형이 적어 합일을 방지할 수 있다. 더욱이 입자의 반경에 비해 두꺼운 계면 막은 입체적 안정화에 기여한다. 넷째, 작은 입자로 넓은 계면 막을 보유하여 유효성분의 피부 침투를 개선할 수 있다. 다섯째, 투명하고 낮은 점도로 피부에 청량감을 줄 수 있으며 여섯째, 마이크로에멀전에 비해 현격하게 적은 계면활성제로 제조가 가능하며, 피부 표면에 균일한 도포가 가능하다.

일반적으로 나노에멀전은 전단력을 가진 믹서를 이용하여 계에 기계적인 에너지를 가하거나 고압 유평기 또는 초음파 등과 같이 높은 에너지를 사용하는 방법으로 제조된다[9]. 그러나, 저 에너지를 이용한 유평 방법이 최근 관심의 대상이 되고 있는데 이는 상전이 방법과 자발적 유평 방법 등이며 이들 방법은 미세한 입경의 나노에멀전 제조는 물론 입자 크기 분포의 폭이 적은 에멀전을 얻을 수 있다[10,11].

화장품은 인체의 피부에 적용되고 다양한 학문의 기술이 융합 접목되는 제품으로 유효성과 더불어 사용감도 중요한 역할을 담당한다. 화장품에는 천연오일, 합성 오일 등 다양한 오일이 사용감 조절 및 에멀전의 안정성 등을 개선하고자 이용되고 있다.

본 연구에서는 상전이 유평, 즉 PIC(Phase Inversion

Composition) 유평에 의해 다양한 화장품용 오일을 변화하여 에멀전을 제조하였다. 오일의 구조식, 분자량 등 오일 성질의 관점에서, 나노에멀전의 형성 가능성과 형성된 나노에멀전의 안정성에 대하여 논의하고자한다.

2. 재료 및 시험방법

2.1 시약

<Table 1>에 실험에 사용한 원료를 정리하였다. 화장품용 원료는 각 생산업체로부터 받아 그대로 사용하였으며 물은 Milli Q (Millepore Co., Milford, MA, USA)에서 18 MW·cm로 통과시킨 것을 사용하였다.

<Table 1> List of Used Reagents.

Chemical name	Trade name	Company
Polyoxyethylene (20) sorbitanmonooleate	Tween 80	Croda (UK)
Sorbitan Monooleate	Span 80	Croda (UK)
Methyl phenyl polysiloxane	Silicone 556	Dow Corning(USA)
Octyl dodecanol	Eutanol G	Cognis(Germany)
Squalane	Pripure 3759	Croda(UK)
Methyl polysiloxane	Silicone 200/ 6cs	Dow Corning(USA)
Methyl polysiloxane	Silicone 200/100cs	Dow Corning(USA)
Cyclomethicone	DC 345	Dow Corning(USA)
Candelilla wax	Candelilla wax	Kahl GmbH & Co. KG(Germany)
Caprylic/capric triglyceride	Waglinol 812	Industrial Quimica (Spain)
Isononyl isononanoate	KAK 99	Kokyu Alcohol (Japan)
Cetylhexanoate	NS-CIO	Kokyu Alcohol (Japan)
Octyl dodecyl myristate	ODM	Kokyu Alcohol (Japan)
Isocetyl ethylhexanoate	ICEH	Kokyu Alcohol (Japan)
Glyceryl tri-2 ethylhexanoate	TOG	Kokyu Alcohol (Japan)
Isocetyl myristate	ICM-R	Kokyu Alcohol
Liquid paraffin	LP 70	Witco(USA)
Isoparaffinic oil	Isopar H	Exxonmobil
Jojoba oil	Jojoba oil	Organic nature(USA)
EDTA-2Na	EDTA-2Na	AKZO(Netherlands)

2.2 O/W 나노에멀전의 제조

비이온성 계면활성제인 Tween 80과 Span 80을 칸테

릴라 왁스에 80 °C로 용해하고 오일을 첨가하여 오일상을 제조하였다. 수상은 EDTA-2Na를 물에 용해하여 제조하였으며 오일상에 수상을 첨가하기 위하여 열판 자석 교반기를 사용하였다. 유화는 80 °C에서 진행하였으며 수상을 오일상에 첨가하기 전 각각 80 °C로 가열하였다. 혼합은 400 rpm으로 하였으며 100 g을 제조할 때 분당 오일상을 40 g 정도의 속도로 첨가하였다. 각각의 시료는 <Table 2>와 같은 조성으로 A1-16의 에멀전을 제조하였다. 유화과정은 온도에 민감하여 물중탕을 활용하여 유화온도를 유지하였다.

<Table 2> Composition of Samples.

Materials	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Tween 80	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Span 80	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Candelilla wax	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Waglinol 812	2.0	-	-	-	-	-	-	-
KAK 99	-	2.0	-	-	-	-	-	-
NS-CIO	-	-	2.0	-	-	-	-	-
ODM	-	-	-	2.0	-	-	-	-
ICEH	-	-	-	-	2.0	-	-	-
Eutanol G	-	-	-	-	-	2.0	-	-
TOG	-	-	-	-	-	-	2.0	-
ICM-R	-	-	-	-	-	-	-	2.0
Distilled water	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95
EDTA-2Na	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Materials	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
Tween 80	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Span 80	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Candelilla wax	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
LP 70	2.0	-	-	-	-	-	-	-
Pripure 3759	-	2.0	-	-	-	-	-	-
Isopar H	-	-	2.0	-	-	-	-	-
Silicone 200/100cs	-	-	-	2.0	-	-	-	-
Silicone 200/6cs	-	-	-	-	2.0	-	-	-
DC 345	-	-	-	-	-	2.0	-	-
Jojoba Oil	-	-	-	-	-	-	2.0	-
Silicone 556	-	-	-	-	-	-	-	2.0
Distilled water	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95	89.95
EDTA-2Na	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

2.3 입자 크기, 다분산도 및 안정성 실험

평균 입경과 분포도는 dynamic light scattering 방법을 활용한 입자측정기 (DLS, ESLZ, Photal, Japan)를 사

용하여 에멀전을 희석 없이 실온에서 측정하였다. 측정할 때의 산란각은 90 도에서 진행하였다.

3. 결과 및 토의

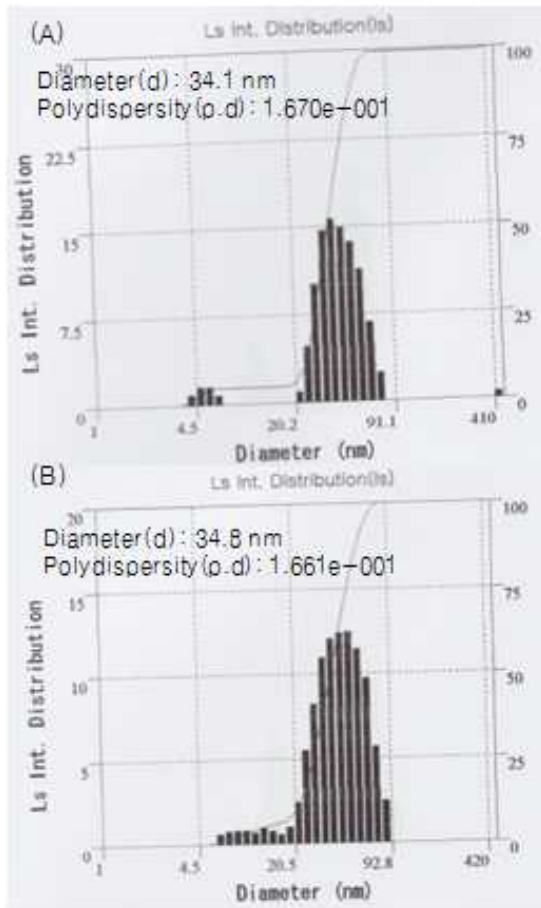
3.1 화장품용 탄화수소 오일 종류에 따른 나노에멀전 형성

화장품에는 사용감을 조절하고 피부에 유연성을 부여하기 위하여 다양한 오일이 사용된다. 본 연구에서는 Tween 80과 Span 80을 유화제로하고 칸테릴라 왁스와 다양한 오일을 오일상으로는 나노에멀전을 제조하고자 하였다. 나노에멀전은 상전이 유화 방법으로 오일상에 수상을 서서히 첨가하여 유화 도중 전상을 유도하는 방법으로 에멀전을 제조하였다. [Fig. 1]에 오일의 종류를 변화하여 제조한 에멀전의 제조 후 익일의 사진을 나타냈다.

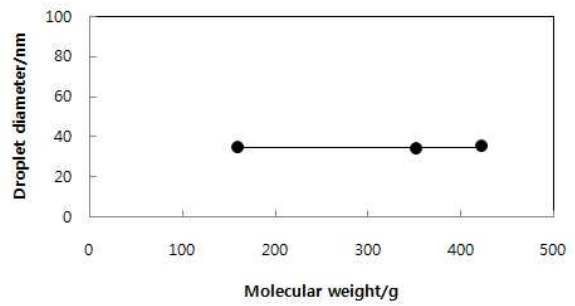


[Fig. 1] Photograph of emulsions prepared Tween 80/Span 80/candelilla wax/oil/water, 1: Waglinol 812, 2: KAK 99, 3: NS-CIO, 4: ODM, 5: ICEH, 6: Eutanol G, 7: TOG, 8: ICM-R, 9: LP 70, 10: Pripure 3759, 11: Isopar H, 12: Silicone 200/100cs, 13: Silicone 200/6cs, 14: DC 345, 15: Jojoba oil, 16: Silicone 556.

오일의 나노에멀전 형성 가능성 및 안정성을 비교 검토하고자 구조가 유사한 오일을 비교하였다. [Fig. 2]에 입도 분포와 다분산도를 나타냈다. Fig. 4에는 오일 종류 중 탄화수소 계통인 LP 70, Pripure 3759, 및 Isopar H를 함유하는 에멀전의 입도 분포를 비교한 결과 탄화수소는 사진([Fig. 1]의 9, 10, 11)과 같이 반투명하고 균일한 나노에멀전이 형성되었다. LP 70과 Isopar H의 경우, 입도 크기는 각각 34.1 및 34.8 nm의 입자 크기를 보였다. [Fig. 3]에는 Pripure 3759를 포함한 탄화수소의 입도 크기에서는 모두 30-40 nm의 나노에멀전의 입도 크기를 보였다. 즉 탄화수소의 경우 <Table 3>에 나타낸 분자량의 크기에 따른 입도 분포의 차이는 없었으며 LP 70, Pripure 및 Isopar H 모두 나노에멀전을 형성하였다.



[Fig. 2] Droplet size distribution and polydispersity index: (A) LP 70, (B) Isopar H determined by dynamic light scattering(ELS-8000).



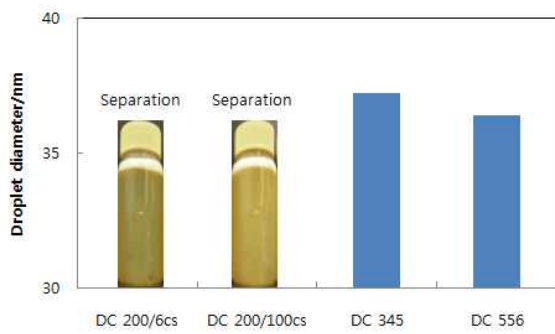
[Fig. 3] Droplet diameter of nanoemulsions against molecular weight of hydrocarbon oils.

<Table 3> Required HLB and Molecular Weight of Oils

Trade Name of Oils	Required HLB	MW or Viscosity
Waglinol 812	11	372.5
KAK 99		285
NS-CIO		368.64
ODM		509
ICEH		368.6
Eutanol G	15	298.6
TOG		470.68
ICM-R		452.8
LP 70	10	352
Squalane		422.8
Isopar H		160
Silicone 200/100 cs	5	100 cSt
Silicone 200/6 cs	5	6 cSt
Cyclomethicone(DC 345)	7.5	6 cSt
Jjoba oil	6	606
Silicone 556		22.5 cSt

3.2 화장품용 실리콘 오일 종류에 따른 나노에멀전 형성

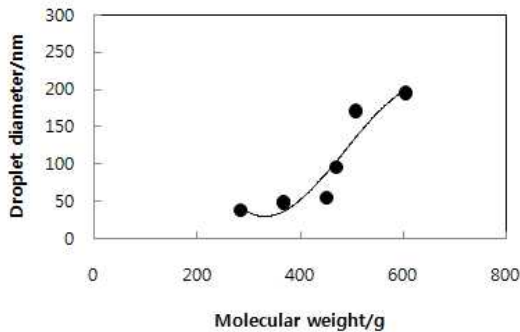
화장품용 실리콘 오일 중 Silicone 200/100 cs, 200/6 cs, 환상실리콘인 DC 345 및 DC 556의 나노에멀전 형성 가능성을 평가하였다(Fig. 2의 12, 13, 14,16). [Fig. 4]에 나타낸 것과 같이 Silicone 200/100 cs 및 6 cs 모두 제조 후 익일 관찰결과 모두 층 분리 현상을 보였으며 입도를 측정할 수 없었다. 그러나 DC 345 및 556은 모두 30-40 nm 정도의 나노에멀전을 형성하였다. 실리콘 오일은 일반적으로 다른 오일들과의 상용성이 떨어지며 특히 분자구조가 직쇄의 분자량이 큰 물질인 Silicone 200 종류는 유화제 및 칸테릴라 왁스와의 상용성이 떨어져 나타난 결과로 생각된다. 이에 반해 DC 345나 556의 직쇄구조가 아니며 점도도 상대적으로 낮아 안정한 나노에멀전을 형성한 것으로 추정된다.



[Fig. 4] Droplet diameter of nanoemulsions against molecular weight of silicone oils.

3.3 화장품용 에스테르 오일 종류에 따른 나노에멀전 형성

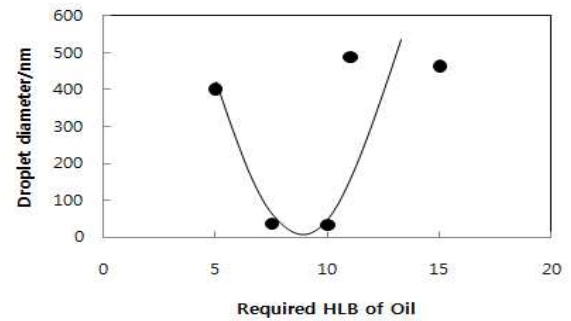
화장품에 가장 광범위하게 사용되는 에스테르 오일의 나노에멀전 형성 가능성을 평가하였다([Fig. 2]의 2-5, 7, 8, 18). [Fig. 5]에 에스테르 오일의 분자량에 대한 나노에멀전의 입도를 평가한 결과를 나타냈다. KAK 99, NS-CIO, ODM, ICEH 및 ICM-R과 같이 비교적 분자량이 작은 에스테르 오일은 100 nm 미만의 나노에멀전을 형성하였으나 TOG와 jojoba oil은 마크로에멀전을 형성하였다. 분자량이 450 정도 이상에서도 에멀전은 형성되었으나 입도가 100 nm 이상으로 나노에멀전을 형성하지 못했다. 육안 관찰에서도 입도 분포가 100 nm 이상에서는 반투명의 외관을 보이지 않고 불투명한 외관을 보였다. 이는 이전의 실험 결과와 같이 에스테르 오일의 분자량 상승에 따른 유화제 등의 용해성이 낮아짐에 따른 결과로 생각된다[12,13,14].



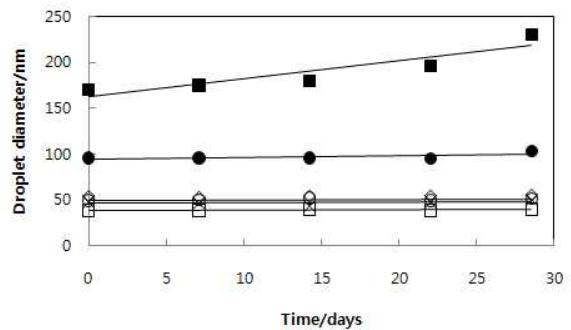
[Fig. 5] Droplet diameter of nanoemulsions against molecular weight of ester oils.

3.4 화장품용 오일의 요구 HLB에 따른 나노에멀전 형성

요구 HLB는 오일을 유화할 때 가장 안정한 유화가 형성되는 유화제의 HLB 값을 오일의 요구 HLB(required HLB)라 하며 산술적인 방법으로 계산될 수 있다[15]. 간단하게 계산된 오일의 요구 HLB는 Table 3에 나타났다. [Fig. 6]에서는 에스테르 오일의 요구 HLB에 대한 형성되는 에멀전의 입자 크기를 나타냈다. 오일의 요구 HLB 값이 8-10 부근에서는 안정하면서도 입자 크기가 작은 나노에멀전이 형성되었으나 그 이상 및 이하에서는 불안정하고 입자 크기가 큰 마크로 에멀전이 형성되었다.



[Fig. 6] Droplet diameter of nanoemulsions against required HLB of ester oils.



[Fig. 7] Droplet diameter of Tween 80/Span 80/candelilla wax+oil/water system using PIC emulsification process against time, ■: ODM, ●: TOG, ◇: ICM-R, ○: NS-CIO, ×: ICEH, □: KAK 99.

3.5 형성된 나노에멀전 안정성

[Fig. 6]에서 제조된 에멀전의 시간 경과에 따른 안정성을 관찰하였다. 4 주간 입자 크기의 변화를 주기적으로

측정하였으며 [Fig. 7]과 같이 입자 크기가 작은 나노에멀전은 변화를 보이지 않았다. 이는 사용된 에스테르 오일과 칸테릴라 왁스의 물에 대한 용해성이 낮아 Ostwald ripening으로 설명되는 안정성 변화에 영향을 받지 않는 것으로 생각되었다. 그러나 나노에멀전이 형성되지 않고 입도가 100 nm 이상의 에멀전은 에멀전의 상층부에 크리밍 현상이 관찰되었으며 입자 크기가 증가하였다.

4. Conclusions

화장품의 제형은 유화제를 사용하여 오일상과 수상을 혼합하여 제조하는데, 그중에서 분산상의 입도가 100 nm 이하인 나노에멀전은 경피흡수 증대 가능성 및 사용감 차별화 측면에서 소비자의 선호도가 높다. 본 연구에서는 Tween 80/Span 80의 유화 시스템에서, 화장품용 오일의 나노에멀전 형성 가능성과 오일의 구조식에 따른 나노에멀전의 안정성에 대하여 평가하였다. 탄화수소 계열의 LP 70, Isopar H 및 Pripure 3759는 모두 입도 분포가 40 nm 내외의 안정한 나노에멀전을 형성하였다. 직쇄 구조의 Silicone 200/100 cs와 6 cs는 불안정한 에멀전을 형성하였으나 환상 또는 짧은 사슬의 DC 556과 DC 345는 안정한 나노에멀전을 형성하였다. 에스테르 오일류에서는 분자량이 증가함에 따라 입도가 증가하였고 분자량이 약 450 이상에서는 안정한 나노에멀전을 얻을 수 없었다. 오일의 친수성과 친유성을 고려하여 계산하는 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) 값에 대한 나노에멀전의 입도는 HLB 값이 8-10 정도 범위에서 가장 입도가 작았다. 이와 같이 다양한 오일을 함유한 나노에멀전은 향후 다양한 분야를 접목한 융복합형 화장품에의 응용이 기대된다.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the global cosmetic projects of Ministry of Health & Welfare, Republic of Korea (Project No. HN12C0056).

REFERENCES

- [1] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, and C. Solans, Formation and stability of nano-emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 108-109, pp. 303-318, 2004.
- [2] A. Forgiarini, J. Esquena, J. Gonzalez, and C. Solans, Studies of the relation between phase behavior and emulsification methods with nanoemulsion formation, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, Vol. 115, pp. 36-39, 2000.
- [3] J. Ugelstadt, M. S. El-Aassar, and J. W. Vanderhoff, Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplet, *J. Polym. Sci.*, Vol. 11, No. 8, pp. 503-513, 1973.
- [4] J. M. Gutierrez, C. Gonzalez, A. Maestro, I. Sole, C. M. Pey, and J. Nolla, Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 13, pp. 245-251, 2008.
- [5] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, and M. J. Garcia-Celma, Nano-emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 10, No. 3-4, pp. 102-110, 2005.
- [6] M. S. El-Aasser and E. D. Sudol, Miniemulsions: overview of research and applications, *JCT Res.*, Vol. 1, No. 1, pp. 21-31, 2004.
- [7] M. Antonietti and K. Landfester, Polyreactions in miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 27, pp. 689-757, 2002.
- [8] J. M. Asua, Miniemulsion polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 27, pp. 1283-1346, 2002.
- [9] E. H. Kim and W. G. Cho, Stable liquid paraffin-in-water nanoemulsions prepared by phase inversion composition method, *J. Soc. Cosmet. Sci. Kor.*, Vol. 40, No. 2, pp. 133-139, 2014.
- [10] T. Pan, Z. Wanga, J. H. Xu, Z. Wu, and H. Qi, Stripping of nonionic surfactants from the coacervate phase of cloud point system for lipase separation by Winsor II microemulsion extraction with the direct addition of alcohols, *Process Biochem.*, Vol. 45, pp. 771-784, 2010.
- [11] W. Liu, D. Sun, C. Li, Q. Liu, and J. Xu, Formation

- and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method, J. Colloid Interface Sci., Vol. 303, pp. 557-563, 2006.
- [12] E. H. Kim and W. G. Cho, Nanoemulsions containing vitamin E acetate prepared by PIC(Phase Inversion Composition) methods: Factors affecting droplets sizes, J. Kor. Oil Chem. Soc., Vol. 30, No. 4, pp. 602-611, 2013.
- [13] E. H. Kim and W. G. Cho, Candelilla wax nanoemulsions prepared by phase inversion composition(PIC) method, J. Kor. Oil Chem. Soc., Vol. 31, No. 2, pp. 203-209, 2014.
- [14] E. H. Kim and W. G. Cho, Nano-emulsion formed with phospholipid-nonionic surfactant mixtures and its stability, J. Soc. Cosmet. Sci. Kor., Vol. 40, No. 3, pp. 221-226, 2014.
- [15] L. O. Orafidiya and F. A. Oladimeji, Determination of the required HLB values of some essential oils, Int. J. Pharmaceutics, Vol. 237, pp. 241-249, 2002.

조 완 구(Cho, Wan Goo)



- 1980년 2월 : 서울대학교 화학교육과(이학사)
- 1997년 10월 : University of Hull (이학박사)
- 1980년 ~ 2006년 : 아모레퍼시픽, LG 생건 선임, 책임연구원, 연구소장

- 2006년 9월 ~ 현재 : 전주대학교 기초의과학과 교수
- 관심분야 : 화장품, 에멀전
- E-Mail : wgcho@jj.ac.kr