

## 분체와 유화제의 상호 관계성에 기인한 저점도 W/O 및 W/S 에멀전의 안정성 연구

인 소 현<sup>†</sup> · 조 환 일 · 강 내 규 · 한 종 섭 · 박 선 규 · 이 천 구

(주) LG 생활건강 기술연구원  
(2016년 1월 5일 접수, 2016년 2월 26일 수정, 2016년 3월 17일 채택)

### Synergistic Interaction in W/O and W/S Emulsions Stabilized by a Mixture of Powders and Surfactant

So Hyun In<sup>†</sup>, Hwanil Cho, Nae Gyu Kang, Jong Sup Han, Sun Gyoo Park, and Cheon Koo Lee

Research Park, LG Household & Healthcare Ltd., 84, Jang-dong, Youseong-gu, Daejeon 34114, Korea  
(Received January 5, 2016; Revised February 26, 2016; Accepted March 17, 2016)

**요 약:** 유중 수형 에멀전은 우수한 수분 증발 차단력 및 통기성 밀폐막 형성 등의 장점에도 불구하고 저점도 안정화가 쉽지 않아 다양한 화장품 제형 적용에 한계성을 지녀왔다. 본 연구에서는 유중 수형 에멀전 형성에 있어 비이온성 유화제와 분체, 양이온성 유화제 간의 상호 관계가 제형의 안정성에 미치는 영향을 규명하였다. 비이온성 유화제와 분체 존재 하에 양이온 유화제의 농도가 증가함에 따라 초기에는 유화 안정성이 향상되다가 일정 농도 이상에서는 하락되고, 더욱 농도가 증가하면 전상이 일어나는 경향성이 관찰되었다. 이를 통해, 비이온성 유화제 1.0 ~ 4.0 wt% 사용 조건에서 실리콘 계 마이크로 사이즈 분체 2.5 wt%와 양이온 유화제 0.1 ~ 0.5 wt%를 사용할 경우 흐름성 있는 범위의 점도까지(2000 ~ 5000 cps) 낮추면서도 분체의 분산성과 안정성을 효과적으로 높인 유중 수형 에멀전의 제조가 가능함을 확인하였다.

**Abstract:** Water-in-oil emulsions including water-in-ester oil and water-in-silicone oil (W/O+S) have various advantages such as blocking moisture evaporation and forming air permeable membrane. However, their applications have been limited due to the poor stability under low viscosity condition. In this study, we investigated the effect of synergistic interaction between nonionic surfactant, micro-size particles and cationic surfactant on the stability of W/O+S formulation. The stability of W/O+S emulsions was changed as a function of cationic surfactant concentration where it increased at lower concentration and then started to decrease above a critical point. Finally, emulsion phase inversion occurred at a high concentration. The results suggest that W/O+S emulsions of low viscosity ranging from 2000 to 5000 cps can be stabilized under the conditions where a nonionic surfactant, micro-size particles and a cationic surfactant are used in the range of 1.0 ~ 4.0 wt%, 2.5 wt% and 0.1 ~ 0.5 wt%, respectively.

**Keywords:** W/O emulsion, W/S emulsion, surfactant, particle, synergistic interaction

---

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: insohyun@lgcare.com)  
call: 042)860-8832

## 1. 서 론

유중수형(water-in-ester oil; W/O 또는 water-in-silicone oil; W/S) 에멀전은 외상이 에스터계 오일 또는 실리콘 오일로서 피부 도포 시 수분 증발 차단력이 우수하고 통기성 밀폐막을 형성하여 기초 화장품 제형으로서의 활용 가능성이 높다. 또한, 상기 에멀전은 oil-in-water (O/W) 에멀전 대비 물과 땀에 의해 씻기는 성질이 적기 때문에 선크림, 메이크업 제품 등에서 높은 SPF 지수를 제공하고 지속적인 화장효과를 주는 장점을 지닌다. 이러한 W/O 또는 W/S 에멀전을 저점도로 만들 경우, 피부 발림성이 우수하고 선크림 및 색조 제품의 분체 뭉침 현상을 최소화 할 수 있어, 기초 제품부터 선크림, 색조 제품까지 다양한 제형으로 활용될 수 있는 가능성을 지닌다. 최근에는 W/O, W/S 그리고 에스터계 오일과 실리콘 오일을 복합적으로 적용하는 water-in-oil and silicone (W/O+S) 에멀전이 화장품 분야에서 높은 관심을 받고 있다.

이와 같은 다양한 장점에도 불구하고, W/O+S 에멀전은 저점도 특히, 2000 ~ 5000 cps 범위에서는 내상인 물 입자의 응집 및 용출을 막을 수 있는 방법이 다양하지 못해 제품 상용화가 가능한 수준의 안정한 W/O+S 제형 확보에 어려움이 있었다.

이러한 W/O+S 에멀전의 저점도화 한계성을 극복하고자 점도는 상승시키지 않으며 계면을 강화하려는 연구들이 이루어졌고, 다수의 연구진들에 의해 저분자 유화제와 피커링(Pickering)을 형성할 수 있는 분체를 한 제형 내에 동시에 적용할 경우 계면을 효과적으로 강화할 수 있음이 밝혀졌다[1-7]. 대표적인 연구로 비이온성 유화제와 피커링 형성 분체의 상호 관계(synergistic interaction)에 의해 안정성을 향상시키는 것 [8]과, 피커링 형성 분체에 분체와 대조되는 전하를 띠는 이온성 유화제를 소량 첨가하여 분체의 표면을 개질시킴으로써 안정성을 변화시키는 연구가 있다[9,10]. 상기 연구들은 비이온성 유화제와 피커링 형성 분체를 동시에 사용할 경우, 비이온성 유화제가 분체의 빠른 계면 도달을 돕고, 이렇게 계면에 위치하게 된 분체는 저분자 구조의 유화제에 비해 유동성이 떨어지기 때문에 효과적으로 계면을 강화하고 안정성을 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다. 또한 피커링 형성 분체에 반대 전하를 띠는 이온성 유화제를 첨가할 시, 이온성 유화

제의 양에 따라 분체의 표면 특성을 변화시켜 분체가 계면에 (분산)-(응집)-(재 분산)되게 함으로써 유화의 안정성이 (증가)-(감소)-(재 증가)되는 일련의 양상을 보임을 밝힌 바 있다.

이러한 유화제와 분체의 상호 관계에 대한 연구는 주로 O/W 에멀전에서 진행되어 왔고, W/O 또는 W/S 에멀전에서는 소수의 연구는 존재하나[11-13] 비이온성 유화제, 피커링 형성 분체 및 양이온성 유화제 사이의 관계성이 W/O+S 에멀전의 안정성에 미치는 영향과 이들 간의 관계성에 대한 전반적인 연구는 이루어지지 못한 실정이다.

이에 본 연구에서는 저분자 유화제들과 피커링 형성 분체의 상호 관계가 W/O+S 에멀전의 안정화에 미치는 영향을 전반적으로 살펴보고, 오일 및 분체의 종류에 따른 안정성의 변화 양상에 대해서도 조사해 보았다. 이를 통해 비이온성 유화제, 피커링 형성 분체 및 양이온성 유화제가 W/O+S 에멀전 형성에서 작용하는 역할 및 관계성을 전반적인 관점에서 살펴보고, 화장품에 적용이 가능한 수준의 저점도의 안정한 W/O+S 에멀전의 형성 가능성을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료 및 기기

#### 2.1.1. 원료

본 실험에서 W/O+S 에멀전 제조에 사용된 비이온성 유화제로는 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (EVONIK, Germany, HLB = 5), polyglyceryl-4 isostearate (EVONIK, Germany, HLB = 5)를 사용하였고, 분체로는 vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer (VDMSC, SHINETSU, Japan), diphenyl dimethicone/vinyl diphenyl dimethicone/silsesquioxane crosspolymer (DDVDDSC, SHINETSU, Japan)를 사용하였으며, 분체 표면을 코팅하는 용도의 양이온 유화제로는 palmitamidopropyltrimonium chloride (PATC, EVONIK, Germany, HLB = 14)를 사용하였다. 유상에 사용된 오일로는 cyclopentasiloxane (KCC, Korea), cyclohexasiloxane (Dow Corning, USA), ethylhexyl palmitate (NISSHIN OILLIO, Japan)를 이용하였다. 수상의 염으로는 sodium chloride (한주소금, Korea)를 사용하였고, 증류수는 Murk Millipore (Murk Bio, USA) 장치를 통과시킨 것을 사용하였다.

**Table 1.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Cyclopentasiloxane	30.00 ~ 35.00								
Ethylhexyl Palmitate	30.00 ~ 35.00								
DDVDDSC	2.50	2.50	2.50	5.00	5.00	5.00	10.0	10.0	10.0
Glycerin	15.00								
Sodium Chloride	1.00								
PATC	-	0.25	0.50	-	0.50	1.00	-	1.00	2.00
1,2-hexanediol	1.00								
Water	to 100								

2.1.2. 기기

에멀전 제조를 위하여 호모 믹서(T.K. ROBOMIX, PRIMIX Corporation, Japan)를 사용하였고, 제조된 에멀전의 입자는 광학 현미경(TYPE 301-371, Leica Mikroskopie & System GmbH, Germany)을 이용하여 관찰 및 분석하였다. 또한 에멀전의 점도 측정을 위하여 점도계(BROOKFIELD Engineering, USA; spindle number = 4, speed = 30)를 사용하였으며, 경시 안정성의 관찰 및 분석을 위하여 25 °C, 50 °C, 60 °C 조건의 냉온장고(MICOM 제어시스템, LG, Korea) 및 형광기(LS, Korea)를 사용하여 경시에 따른 에멀전의 분리 유무를 확인하였다. 에멀전의 전상 유무는 전기전도도 측정기(CARD Hitester 3244-60, HIOKI, Japan)를 이용하여 에멀전에 저항이 걸리는 유무로 확인하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. W/O+S 에멀전의 제조

W/O+S 에멀전의 제조를 위해 우선 비이온성 유화제와 오일을 75 ~ 80 °C의 고온에서 용해 후, 분체를 투입하고 디스퍼로 완전히 분산시켜 유상을 제조하였다. 양이온성 유화제와 보습제, 염을 정제수에 투입하고 75 ~ 80 °C의 고온에서 용해하여 수상을 제조한 후, 유상에 천천히 투입하여 호모 믹서로 5 min 간 유화를 진행하여 에멀전을 형성하였다. 그 후 천천히 교반하며 25 °C까지 냉각시켜 에멀전의 제조를 완성하였다.

2.2.2. W/O+S 에멀전의 경시 안정성 측정

제조된 에멀전의 경시 안정성은 60 °C 조건 2주, 50 °C 조건 2달, 형광 2주를 기준으로 확인하였다. 이 모든 조건의 경시 후에도 층 분리 없이 안정한 에멀전을

형성할 경우 안정하다고 판단하였으며, 경시 확인 중 어느 조건 하나에서라도 불안정한 결과가 관찰될 경우 그 시점을 해당 에멀전의 층 분리 시점으로 보았다.

2.2.3. W/O+S 에멀전의 입자 형성 방식 및 입자 크기 측정

제조된 W/O+S 에멀전의 유화 입자는 광학 현미경을 이용하여 측정하였으며, 비이온성 유화제, 분체, 양이온성 유화제의 첨가 유무 및 함량에 따른 입자의 변화 양상 관찰을 통해 입자 형성 방식을 확인하였다.

2.2.4. W/O+S 에멀전의 전상 유무 확인

에멀전의 전상 유무는 전기전도도 측정기를 이용하여 제조된 에멀전의 제형에 리드 양 쪽을 꼽고 저항 값( $\Omega$ )을 측정하여 저항 값이 나타나지 않으면 전상이 되지 않은 것으로, 저항 값이 나타나면 전상이 일어난 것으로 판단하였다.

2.2.5. 분체의 흡유량 측정

분체의 흡유량은 분체 2.5 g을 외상에 사용되는 오일(cyclopentasiloxane) 25 g에 24 h 동안 함침시킨 후, 메쉬 망을 통해 분체를 걸러내고 남은 오일량을 측정하는 방식으로 값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로 사이즈 분체의 에멀전 형성 능력

분체 및 분체의 표면에 결합하는 양이온 유화제의 함량 변화에 따른 W/O+S 에멀전 형성 여부를 확인하는 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 5  $\mu$ m의 사이즈를 지니는 구형 실리콘 폴리머 계열의 DDVDDSC 원료를 사용하여 Table 1과 같이 분체와 양이온 유화제

**Table 2.** The Stability of W/O+S Pickering Emulsion

a	b	c
Separation directly after production	Separation directly after production	Separation directly after production
d	e	f
Separation 30 min. after production	Separation 30 min. after production	Separation directly after production
g	h	i
Separation 1 h. after production	Separation 2 h. after production	Separation 30 min. after production

**Table 3.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone					1.00 ~ 4.00				
Polyglyceryl-4 isostearate					24.00				
Cyclopentasiloxane					9.00				
Ethylhexyl palmitate					2.50				
DDVDDSC	-	-			1.00				
Sodium chloride					0.25	0.5	2.0	4.0	8.0
PATC	-	0.5	-	0.1	1.00				
1,2-hexanediol					to 100				
Water									

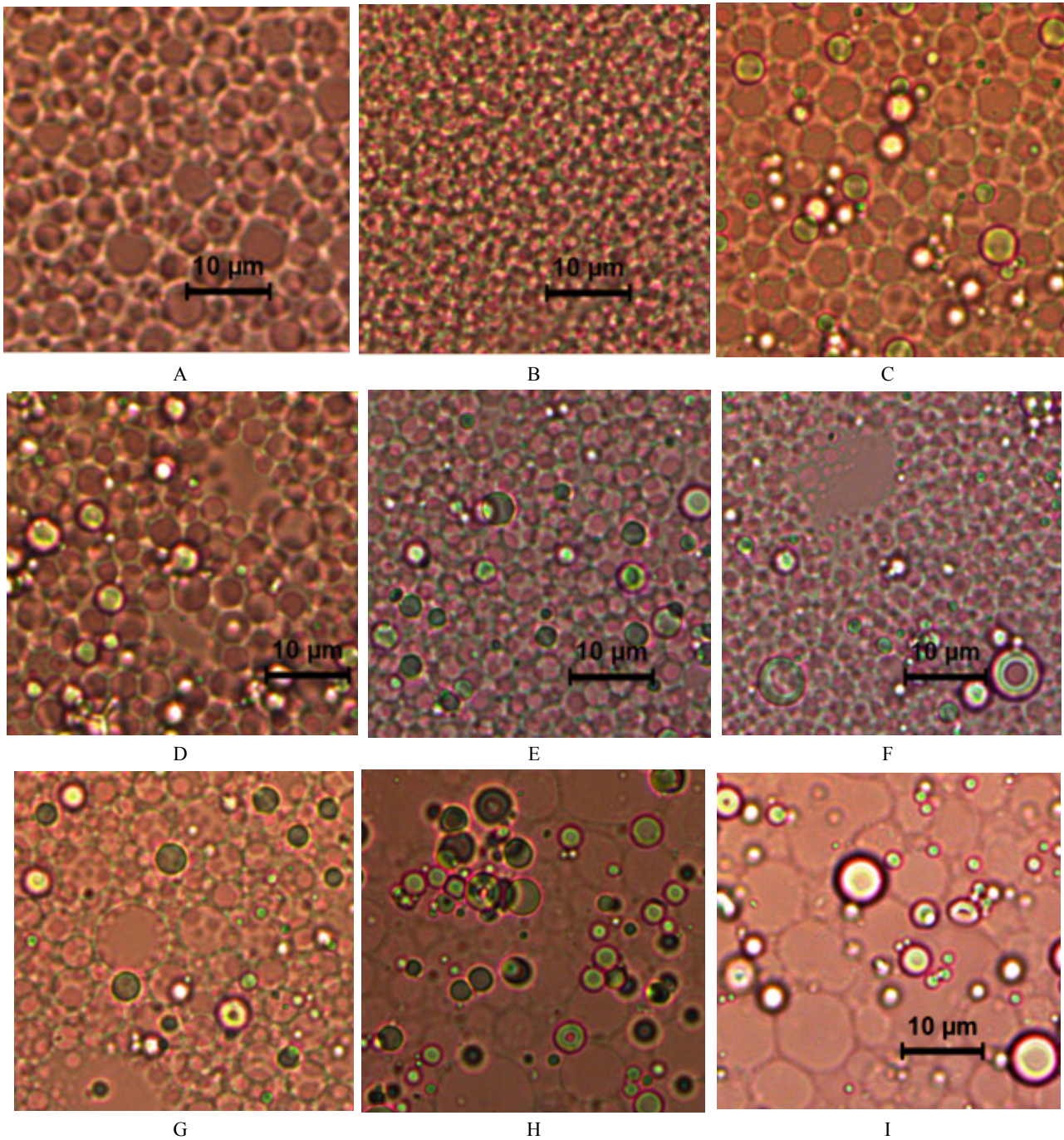
**Table 4.** The Stability of W/O+S Emulsion

	a	b	c	d	e
Viscosity (cps)	2900	2900	2800	1800	1800
Stability in high temperature and fluorescence conditions*	Stable	Oil out***	Stable	Stable	Stable
State of phase inversion	-	-	-	-	-
	f	g	h	i	
Viscosity (cps)	1700	1300	1800	3400	
Stability in high temperature and fluorescence conditions	Slightly unstable in upper surface**	Oil out	Oil out	Oil out	
State of phase inversion	-	-	-	Phase inversion	

\* Above are the results of the condition in 60 °C for 14 days, in 50 °C for 60 days and in fluorescence for 14 days, respectively.

\*\* Above results mean the conditions that phase inversion of emulsion was not occurred, but the upper surface condition was slightly unstable.

\*\*\* "Oil out" is defined as the condition where the top oil layer is spilled out. "water out" is defined as the condition where the bottom water layer is spilled out.



**Figure 1.** Particle shape and distribution pattern of W/O+S emulsion (Each bar indicates 10  $\mu\text{m}$  in real scale).

의 함량을 변화시키며 에멀전을 제조하였다.

Table 2는 각 에멀전의 안정도를 관찰한 결과로, 분체의 사용량이 증가할수록 층 분리에 걸리는 시간이 길어지고 분체와 함께 사용한 양이온 유화제의 함량에

따라 층 분리 시간의 변동이 생기는 것을 통해 분체의 함량이 증가함에 따라, 양이온 유화제의 함량을 적절한 비율로 사용하면 에멀전의 안정성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 하지만 분체만을 사용하거나 양이온 유

화제를 동시에 사용한 경우 모두 24 h 이내에 에멀전의 층분리 현상이 발생하는 것을 통해, 분체와 분체의 표면을 개질시키는 양이온 유화제만으로는 W/O+S 에멀전을 안정화하는데 한계가 있음을 확인하였다.

이러한 결과는 분체만을 이용하여 피커링 에멀전을 안정화시키기 위해서는 분체의 평균 입자 사이즈가 에멀전의 입자 사이즈보다 최소한 한 단위 이상 작아야 한다는 기존 실험의 내용[14]과도 부합되는 결과이다. 즉 마이크로 사이즈 입자는 마이크로 단위의 입자를 형성시키는 유화 시스템을 안정화시키기에는 충분하지 못한 조건인 것으로 판단된다.

### 3.2. (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 조합에 따른 에멀전의 입자 형성 패턴 및 안정성 비교

W/O+S 에멀전 형성에 있어서 통상적으로 많이 사용되어 온 비이온성 유화제에 분체와 양이온성 유화제를 적용할 경우 에멀전의 안정성 변화 양상을 살펴보기 위하여 Table 3과 같이 비이온성 유화제, 분체 및 양이온성 유화제의 사용유무와 함량을 변화시켜가며 에멀전을 제조하였다. 각 에멀전의 안정성 확인 결과는 Table 4와 같으며, 분체 없이 비이온성 유화제에 양이온성 유화제를 첨가한 경우 비이온성 유화제만을 사용한 경우보다 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다 (Table 4(a), (b)). 비이온성 유화제에 분체를 함께 사용할 경우 일정 시점까지 점도는 강하되며 안정성은 그대로 우수하게 유지되는 것을 확인하였다 (Table 4(c)-4(f)). 그러나 양이온성 유화제의 함량이 일정 수준을 넘어서면 안정성이 떨어진다 (Table 4(g)-4(h)) 전상이 일어났다 (Table 4(i)).

Figure 1은 Table 3 조건으로 제조된 각 에멀전의 입자를 현미경으로 관찰한 결과로 비이온성 유화제에 양이온성 유화제를 함께 적용할 경우 입자 사이즈는 줄었으며 그 외의 계면 변화는 관찰되지 않았다 (Figure 1A, B). 이를 통해 저점도 유화제를 기반으로 하는 에멀전 형성 방식에는 변화가 없으나 W/O+S 에멀전 시스템에 HLB가 높은 양이온 유화제를 적용하게 됨으로써 계면에서의 유화제 패킹(packaging)에 변화를 주어 안정성을 떨어트리는 것으로 판단된다. 비이온성 유화제에 분체를 함께 적용할 경우 계면이 두꺼워지는 형태의 입자를 형성하며 유화 입자 형성 방식이 변화하게 되는데 (Figure 1A, C), 이는 분체가 계면으로 이동하여

계면 형성에 함께 관여하게 됨으로써 일어나는 변화로 보인다. 즉, 비이온성 유화제에 의한 에멀전 시스템과 분체에 의한 피커링 시스템이 결합적으로 일어나는 suspoemulsion을 형성한 것으로 추정된다[1]. 또한 동량의 분체 조건에서 양이온 유화제의 함량을 증가시키기에 따라 입자 사이즈가 감소되면서 분산성이 향상되어 균일한 입자 형태를 보이다가 (Figure 1C-F) 응집이 일어나는 형태를 보이고 (Figure 1G, H) 최종적으로 전상이 일어나며 다시 입자 분산성이 향상되는 모습을 확인할 수 있었다 (Figure 1I).

이러한 일련의 변화 양상은 Binks 그룹이 O/W 에멀전을 대상으로 실시한 counter-ion 유화제의 함량 변화가 분체의 표면 및 에멀전 안정성에 미치는 영향과 같은 기작에 의한 결과로 보인다[9]. 즉, 분체와 counter-ion 유화제를 동시에 적용할 경우 초기 농도에서는 분체 표면에 counter-ion이 흡착되며 양이온 유화제 중 이온성을 띠는 친수성 부분은 분체와 결합하고 친유성 부분이 표면에 노출되게 된다. 양이온 유화제의 농도가 낮은 초기에는 유화제의 친유성 부분 간의 van der Waals 인력보다 분체 간의 전하 반발이 더 우세하기 때문에, 분체 간의 응집을 막아 계면에 존재하려는 분산성을 높여준다. 이러한 분체 분산성 증가에 의한 계면 강화로 O/W, W/O+S 시스템 모두에서 양이온 유화제의 저 농도 첨가 시에 에멀전의 안정성 향상이 일어난 것으로 판단된다. 양이온 유화제의 함량을 증가시킬 경우, 양이온 유화제의 분체 표면 흡착에 의해 분체 간의 전하 반발력보다 양이온 유화제의 친유기 간의 van der Waals 인력이 우세해지는 시점이 온다. 이로 인해 분체의 응집이 강해지며 계면에 균일한 배열이 어려워져 O/W, W/O+S 시스템 모두 현미경에서 유화 입자의 응집이 관찰되고 에멀전의 안정성이 떨어지게 되는 것으로 판단된다.

마지막으로 양이온 유화제가 과량으로 사용될 경우 분체 표면에 monomer를 넘어서 double layer를 형성하게 되며, 그 외의 유화제는 분체 흡착 대신 계면에 위치하는데 사용된다. 이 경우 분체 표면에 노출되는 부분은 유화제의 친유기가 아니라 친수기가 되어, O/W 에멀전에서는 친수기 간의 전하 반발이 우세해지며 입자의 분산성을 다시 증가 시키며 안정성의 재 향상을 야기하였다. 반면 W/O+S 에멀전의 경우 입자의 친화성이 내상에 보다 가까워지게 되고, 여분의 유화제가

**Table 5.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %					
	a	b	c	d	e	f
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone			1.00 ~ 4.00			
Polyglyceryl-4 isostearate			9.00			
Cyclohexasiloxane			24.00			
Ethylhexyl palmitate			2.50			
DDVDDSC	-		1.00			
Sodium chloride			0.25			
PATC	-	-	0.50	2.00	8.00	
1,2-hexanediol			1.00			
Water			to 100			

계면 형성에 참여함으로써 HLB가 높은 유화제의 함량이 많아져 입자 형성 curvature를 변화시킴으로써 전상을 일으킨 것으로 보인다.

비이온성 유화제에 분체를 적용할 경우 전반적으로 점도는 하강시키면서도 안정성을 우수하게 유지하는 것을 통해 마이크로 사이즈 입자가 그 자체만으로 피커링 유화를 이루지는 못하였으나, 유화제와 함께 사용될 경우 효과적인 안정화 요소가 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이는 피커링 유화에서 입자의 사이즈가 증가할수록 탈착 에너지가 증가하므로 안정도를 높인다는 사실과 관계가 있는 것으로 보인다[14].

이온성 유화제의 분체 표면 흡착에 의한 분체의 분산 안정성 변화에 대한 연구는 다수의 선행 논문에서 이루어져 왔는데, 분체의 분산 안정성은 DLVO 이론에 따르면 다음과 같은 반데르발스 기반의 인력( $V_A$ , attraction energy)와 전하 간의 반발 기반의 척력( $V_R$ , repulsive energy)의 합에 의해 결정된다.

$$V_T = V_A + V_R$$

( $V_T$  : total interaction energy)

물론 최근의 연구들에 의해 classical DLVO 이론에 비해 보다 복잡한 고려 변수들이 추가되어지고 있는 경우도 있으나, 그 근본에는 분체 간의 반데르발스 인력과 이온 반발에 의한 척력이 안정화를 이루는 큰 두 축의 힘인 것은 자명하다.

이 때 반데르발스 기반의 인력  $V_A$ 는 다음과 같은 관계식에 따라 분체 입자 간 거리(H)에는 비례하고 입자

의 반경(a)에는 반비례하는 경향성을 지닌다.

$$V_A(H) \approx -Aa/12H$$

(A : Hamker constant)

전하 간의 반발에 기인한 척력  $V_R$ 은 다음과 같은 관계식에 따라 이온의 농도 ( $\kappa$ )에 exponential하게 영향을 받는다.

$$V_R(H) \approx a(kT)^2 r^2 z^2 \exp(-\kappa H)$$

이 모든 관계성을 종합해서 살펴볼 때, 분체의 응집이 일어나는 최소 농도 C.C.C. (critical coagulation concentration)은 전하 총 밸런스 z (valance of the ion type)의 제곱에 반비례한 경향성을 지니게 된다.

$$C.C.C. \propto 1/z^2$$

따라서 이온성 유화제의 분체 표면 흡착에 의한 효과는 분체의 응집 및 분산과 이를 통한 에멀전의 안정성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다는 것을 예측이 가능하다.

또한 분체의 표면에 이온성 유화제가 흡착될 경우, 분체의 분산성 뿐만 아니라 계면으로의 이동하려는 힘에도 변화가 생긴다. 분체를 계면으로 이동시키는 데 필요한 에너지(the free energy of adsorption of a single, particle to the water-oil interface, E)는 접촉각  $\theta$  및 계면 tension (water-oil interfacial tensions,  $\gamma_{wo}$ )과 다음과 같은 관계성을 지닌다.

**Table 6.** The Stability of W/O+S Emulsion

	a	b	c	d	e	f
Viscosity (cps)	3100	2500	2500	2400	2400	3000
Stability in high temperature and fluorescence conditions	Stable	Stable	Stable	Slightly unstable in upper surface	Oil out	Oil out
State of phase inversion	-	-	-	-	-	Phase inversion

**Table 7.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %					
	a	b	c	d	e	f
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone			1.00 ~ 4.00			
Polyglyceryl-4 isostearate			30.00 ~ 35.00			
Cyclopentasiloxane			2.50			
Ethylhexyl palmitate			1.00			
VDMSC	-		0.25			
Sodium chloride			1.00			
PATC	-	-	0.25	0.50	2.00	8.00
1,2-hexanediol			1.00			
Water			to 100			

**Table 8.** The Stability of W/O+S Emulsion

	a	b	c	d	e	f
Viscosity (cps)	2900	3000	3000	2900	2400	3100
Stability in high temperature and fluorescence conditions	Stable	Stable	Stable	Slightly unstable in upper surface	Oil out	Oil out
State of phase inversion	-	-	-	-	-	Phase inversion

$$E = \pi r^2 \gamma_{wo}(1 - \cos \theta_{wo})^2$$

이에 따르면 표면이 개질된 분체는 분산 및 응집성 변화와 더불어 접촉각 및 계면 tension이 변화하여 계면 흡착 에너지가 줄기 때문에 쉽게 계면으로 이동하게 되고, 비이온성 유화제와 더불어 계면을 안정화하는 역할을 수행함으로써 이온성 유화제에 의한 분체의 표면 개질은 에멀전의 안정화 효과를 동시에 가져온다.

이상의 에멀전 시스템을 이루는 힘 간의 관계성들과 양이온성 유화제의 함량 변화에 따라 전상까지도 일으킬 수 있는 작용성을 고려해볼 때, 양이온 유화제의 분

체 표면 흡착에 의한 개질은 분체 간의 반데르발스 힘과 균형을 이루며 시스템의 안정성을 결정할 중요한 고려 요소임을 확인할 수 있었다.

3.3. 오일 종류의 변화에 따른 (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 에멀전의 입자 형성 방식의 변화 비교  
상기 실험에서의 비이온성 유화제, 분체 그리고 양이온성 유화제 사이의 에멀전 안정화의 관계성이 오일 종류를 변경할 시에도 일관된 경향성을 보이는지를 확인하고자 Table 5와 같이 오일의 종류를 변화시켜 에멀전의 안정성 (Table 6)과 입자 형성 패턴(Figure 2)을 관찰하였다.



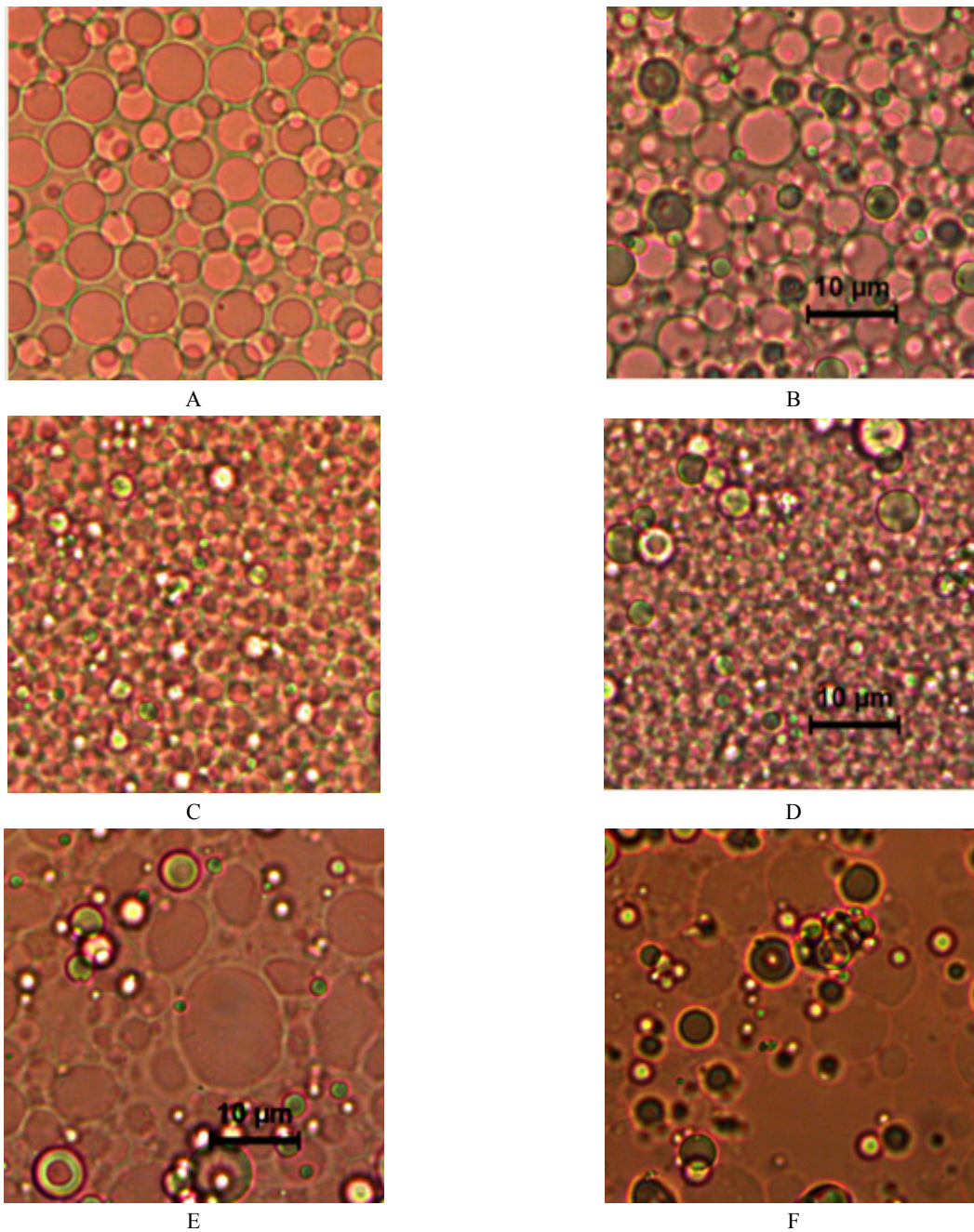
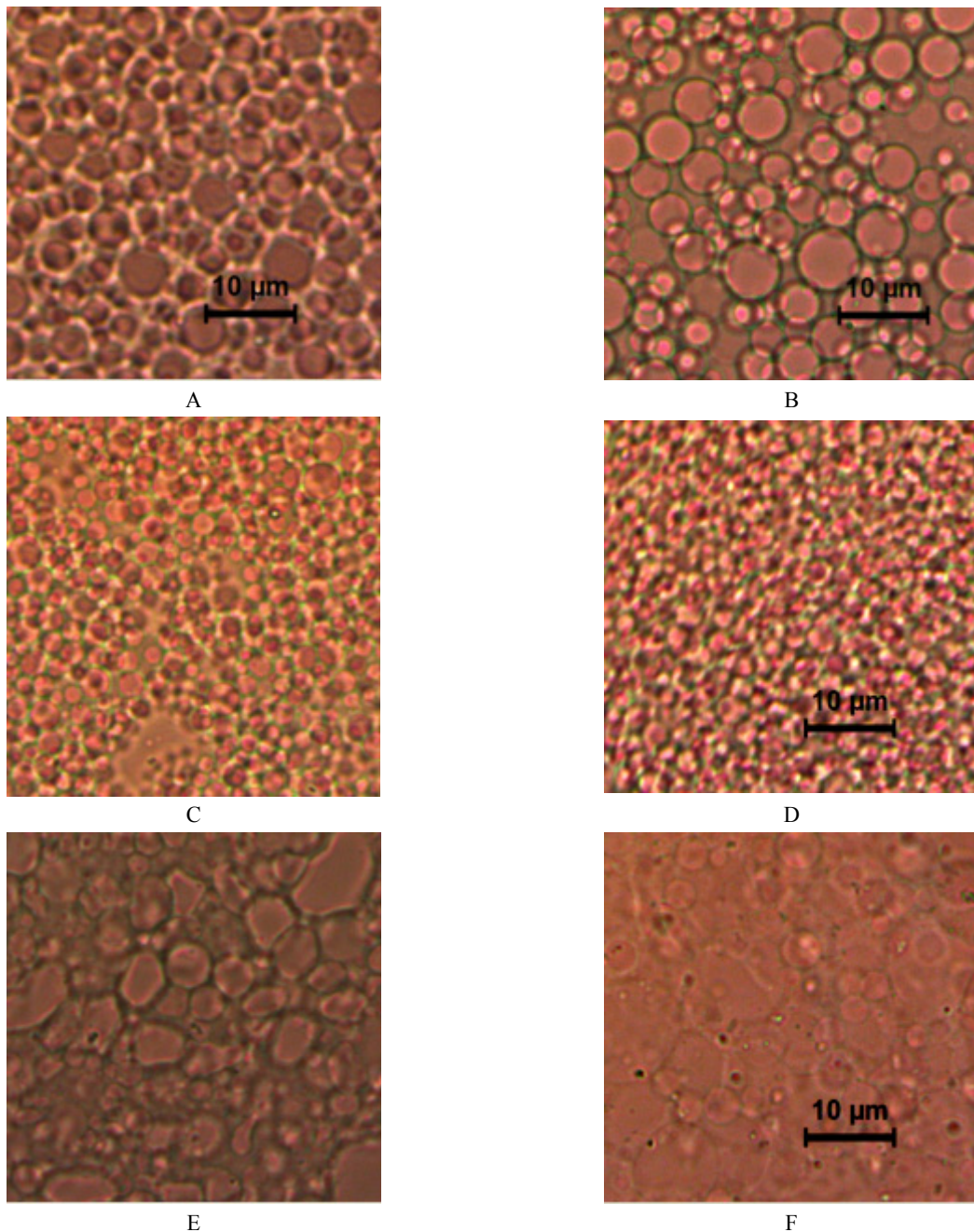


Figure 2. Particle shape and distribution pattern of W/O+S emulsions (Each bar indicates 10  $\mu\text{m}$  in real scale).

이를 통해, 유화가 안정화 되는 적정 조건(비이온성 유화제 : 분체 : 양이온성 유화제의 함량 비율)에는 다소 차이가 있지만, 양이온성 유화제의 함량 증가에 따른 에멀전 안정화의 경향성은 일관되게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 분체의 첨가 시 계면의 두께가 두꺼워지는 형태의 입자를 형성하며 일정 수준까지는

양이온 유화제 증량에 따라 점도가 떨어지며 안정성은 우수하게 유지되다가(Table 6(a) - (c)) 그 후에는 안정성이 떨어지고(Table 6(d), (e)), 양이온 유화제가 과량 사용될 경우 전상이 일어났다(Table 6(f)). 또한 현미경 관찰 결과에서도 비이온성 유화제만으로 유화를 시킬 경우와 분체를 적용할 경우의 입자 사이즈가 변화하고



**Figure 3.** Particle shape and distribution pattern of W/O+S emulsions (Each bar indicates 10  $\mu\text{m}$  in real scale).

(Figure 2A, B), 비이온성 유화제와 분체의 사용량이 일정할 때 양이온성 유화제를 증량시킴에 따라 에멀전 입자가 분산(Figure 2C, D), 응집(Figure 2E), 전상(Figure 2F)하는 모습을 보였다.

3.4. 분체 종류의 변화에 따른 (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 에멀전의 입자 형성 방식의 변화 비교  
비이온성 유화제, 분체 그리고 양이온성 유화제 간의 에멀전 안정화의 경향성이 분체 종류를 변경할 경우에도 일관되게 나오는지 확인하고자 분체 종류를 변경하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 분체의 사이

**Table 9.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %	
	a	b
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone	1.00 ~ 4.00	
Polyglyceryl-4 isostearate		
Cyclopentasiloxane	30.00 ~ 35.00	Addition 8.00 to 30.00
Ethylhexyl palmitate		~ 35.00
VDMSC	2.50	
Sodium chloride	1.00	
PATC	0.50	
1,2-hexanediol	1.00	
Water	to 100	

즈는 동일하나(구형 분체의 지름 5 μm) 분체를 구성하는 성분(작용기)이 달라 오일과 물에 대한 젖음성, 친화성 및 분산성이 다른 VDMSC를 사용하여 Table 7과 같이 W/O+S 에멀전을 제조하고 유화 안정성과 입자 형성 방식을 관찰하였다.

W/O+S 에멀전의 안정성 결과는 Table 8, 입자 형성 방식의 결과는 Figure 3와 같다. 분체를 변경하여 제조한 W/O+S 에멀전 시스템에서 가장 눈에 띄는 결과는 비이온성 유화제를 사용하는 상태에서 분체의 첨가 유무가 에멀전 형성 방식에 변화를 주지 못한다는 점이 었다(Figure 3A, B). 분체와 양이온성 유화제를 첨가한 어떠한 에멀전에서도 기존 DDVDDSC 분체를 적용할 때 나타났던 계면이 두꺼워지는 형태의 입자 형성 방식이 관찰되지 않았다. 또한 에멀전의 점도 형성에 있어서도, 분체와 저 농도의 양이온 유화제를 첨가할 시 일어났던 점도 하강 현상이 관찰되지 않았다(Table 8(b)-(d)).

분체의 종류에 따른 에멀전 형성 방식의 변화와 관련한 이유로 다음과 같은 두 가지 요소를 예측할 수 있다. 첫 번째로는 VDMSC가 DDVDDSC에 비해 오일에 대한 젖음성이 우수하여 흡유를 일으킴으로써 W/O+S 에멀전의 내상 : 외상의 비율을 변화시켜 에멀전의 입자 형성 방식과 안정성에 영향을 준다는 가설이고, 두 번째는 분체의 오일과 물에 대한 분산성과 친화성의 차이가 분체의 계면 존재 여부에 영향을 미쳐 전체 유화 시스템의 변화를 야기했다는 가설이었다.

이 두 가지 가설의 가능성을 검증하기 위해 다음과 같은 두 가지 실험을 진행하였다.

**Table 10.** The Stability of W/O+S Emulsion

	a	b
Viscosity (cps)	3100	3000
Stability in high temperature and fluorescence conditions	Slightly unstable in upper surface	Slightly unstable in upper surface
State of phase inversion	-	-

**3.5. 분체의 젖음성이 (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 에멀전의 안정성에 미치는 영향 비교**

첫 번째 가설을 검증하고자, 분체의 흡유량을 측정하여 흡유에 의해 손실된 오일의 함량만큼을 추가로 첨가하는 것이 W/O+S 시스템의 입자 형성 방식 및 안정성에 미치는 영향을 살펴보았다(Table 9).

이를 위해 실험 방법 2.2.5.에 따라 분체의 흡유량을 측정한 결과 VDMSC 분체 2.5 g을 cyclopentasiloxane 오일 25 g에 침전시켜 둘 경우, 분체는 오일 8 g을 흡유하는 것을 확인하였다. 따라서 흡유에 의한 오일 손실량만큼을 추가한 샘플(Table 9(b))과 추가하지 않은 대조군(Table 9(a))을 제조하여 비교하는 실험을 진행하였다.

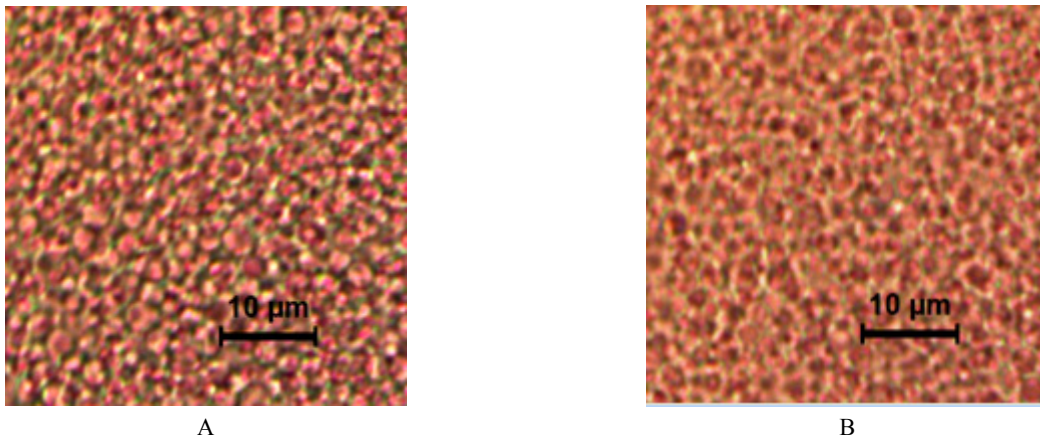
그 결과, 분체의 흡유량에 따른 외상의 함량 손실 유무가 W/O+S 에멀전의 안정성 및 유화 입자 형성 방식의 변화를 야기하지 않는 것을 확인할 수 있었다 (Table 10, Figure 4). 즉, 흡유량 만큼의 오일을 추가한 에멀전과 추가하지 않은 에멀전의 점도 형성, 입자 형성 방식 및 안정성이 거의 유사하게 나타났다. 이를 통

**Table 11.** Ingredients and Compositions of W/O+S Emulsion

Ingredients	wt %							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Water	to 100				-	-	-	-
DDVDDSC				2.50				
PATC	-	0.10	0.40	8.00	-	0.10	0.40	8.00
Cyclopentasiloxane	-	-	-	-	to 100			

Ingredients	wt %							
	i	j	k	l	m	n	o	p
Water	to 100				-	-	-	-
VDMSC				2.50				
PATC	-	0.10	0.40	8.00	-	0.10	0.40	8.00
Cyclopentasiloxane	-	-	-	-	to 100			

**Figure 4.** Particle shape and distribution pattern of W/O+S emulsions (Each bar indicates 10  $\mu\text{m}$  in real scale).

해 분체의 변화에 따른 (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 시스템의 변화 요소로 오일에 의한 흡유와 이로 인한 내상 : 외상의 비율 변화가 우세한 요소는 아닌 것으로 판단된다.

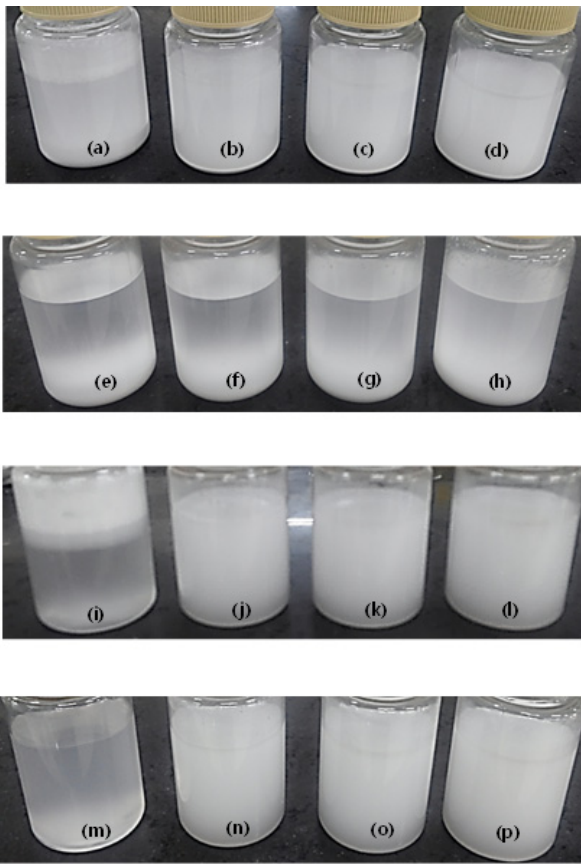
### 3.6. 분체의 오일과 물에 대한 분산성이 (비이온성 유화제)-(분체-양이온성 유화제) 에멀전의 안정성에 미치는 영향 비교

두 번째 가설을 검증하고자 DDVDDSC와 VDMSC 분체의 오일과 물에 대한 분산성을 살펴보기로 하였다. 이를 위해 Table 11과 같이 각 분체 일정량을 양이온성 유화제의 함량을 증가시키며 물과 오일에 분산시킨 후, 24 h이 지난 후의 분산 상태를 확인하였다(Figure 5). 두 분체는 오일과 물에 대한 분산성에 큰 차이를 보였는데, 양이온 유화제의 미 존재 하에서 VDMSC은

DDVDDSC에 비해 오일과 물에 대한 분산성의 차이가 훨씬 큰 것을 확인하였다.

이는 분체의 오일과 물에 대한 분산성, 친화성의 차이가 분체의 계면 존재 여부에 영향을 줘, 에멀전의 형성 방식에 차이를 만든다는 기존의 연구 결과와도 부합하는 것으로 보인다[15].

피커링과 관련한 선행 연구들에서는 분체의 오일과 물에 대한 친화성의 차이가 너무 클 경우, 즉, 물 또는 오일에 대한 접촉각  $\theta$ 가  $0^\circ$  또는  $180^\circ$ 에 매우 가까울 정도로 차이가 날 경우에는, 분체가 계면에 존재하여 피커링을 형성하지 못하고 내상 또는 외상에 분산되어 존재하려는 경향성이 강해진다고 명시하고 있다. VDMSC의 경우 물에는 거의 분산이 되지 않고, 오일에는 매우 잘 분산이 되어 투명성을 떨 정도로 친화성이 뛰어나기 때문에 계면에 존재하지 못한 것으로 보



**Figure 5.** Photograph of vessels after 24 h containing aqueous and oil dispersion of DDVDDSC and VDMSC particles.

인다. 때문에 분체는 에멀전 형성에 관여하지 못했고, 분체의 적용 유무가 에멀전의 입자 형성 방식에 차이를 가져오지 못한 것으로 판단된다.

더불어 기존 선행 논문들은 양이온 유화제의 첨가로 인한 분체의 표면 개질은 분체의 오일 및 물에 대한 분산성, 친화성에 변화를 일으키고 이는 피커링 형성에도 영향을 준다고 명시하고 있다[16]. 그러나 본 실험에서는 양이온 유화제의 첨가가 분체의 오일 및 물에 대한 분산성과 친화성에는 변화를 일으켰음에도 불구하고 (Figure 5(i) vs 5(v)-(l), Figure 5(m) vs 5(n)-(p)), W/O+S 에멀전 시스템에서는 변화를 야기하지 못했음을 확인할 수 있었다. 이는 분체가 계면 밖의 외상에 분산되어 있어 수상에서 계면 가까이 존재하는 양이온 유화제와 접촉할 확률이 낮아서 기인한 결과로 해석이 된다.

결과적으로 W/O+S 에멀전의 형성에 있어 분체의 흡유에 의한 외상 오일의 손실에 의한 효과보다 분체

의 물과 오일에 대한 분산성과 친화성이 더 우세한 결정 요소인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 W/O+S 에멀전의 형성에 있어서 비이온성 유화제와 분체, 양이온성 유화제 간의 상호 관계성이 안정성에 미치는 영향을 전반적으로 관찰하였다. 비이온성 유화제, 분체, 양이온성 유화제의 사용 유무와 함량을 변화시켜 에멀전을 제조한 결과 비이온성 유화제의 함량이 일정할 때 양이온성 유화제의 단독 첨가는 안정성을 하락시키고, 분체의 단독 첨가는 안정성을 향상시켰다. 또한 비이온성 유화제와 분체가 일정한 함량으로 사용되는 조건에서 양이온성 유화제의 함량을 증가시킬 경우 에멀전의 안정성은 향상, 강하, 전상의 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 오일의 종류를 변경하였을 때에도 동일한 경향성을 보였다. 또한 분체의 종류를 변경할 경우 에멀전의 안정성과 비이온성 유화제, 분체 그리고 양이온성 유화제 간의 상호 관계 양상이 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 변화는 분체의 오일 흡유에 의한 물과 오일의 내상 : 외상 비율 변화 보다는 오일과 물에 대한 분산성, 친화성 차이로 분체의 계면 존재 여부가 우세적으로 기인한 결과로 확인되었다.

본 W/O+S 에멀전 유화 시스템에서는 통상적으로 기초 제품에 많이 사용하지 않는 양이온성 유화제를 사용하였다. 그러나 wash-off 제품에서 주로 사용하는 함량(1.5 ~ 3 wt%) 대비 안정화 조건의 최적 함량이 0.1 ~ 0.5 wt%로 매우 미량이며, 비이온성 유화제가 개별적으로 계면에 존재하며 유화제로서 작용하기보다는 분체와 결합하여 분체의 표면을 개질시키는데 작용하고 있어 양이온성 유화제 사용에 의한 피부 자극 가능성은 기초 제품의 허용 가능한 범위인 것으로 판단된다. 실제로 자사의 소내 임상 테스트 결과, 자극 지수가 기초 화장품의 법적 기준 대비 허용 가능한 범위인 것을 확인하였다.

본 결과로서 비이온성 유화제 1.0 ~ 4.0 wt% 사용 조건에서 실리콘 계 마이크로 사이즈 분체 2.5 wt%와 양이온 유화제 0.1 ~ 0.5 wt%를 사용할 경우 점도를 2000에서 5000 cps까지 낮추면서도 분체의 분산성과 안정성을 효과적으로 높인 유중 수형 에멀전의 제조가 가능함을 확인하였다.

## Reference

1. P. Mulqueen, Recent advances in agrochemical formulation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **106**, 83 (2003).
2. A. Gelot, W. Friesen, and H. A. Hamza, Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents, *Colloids Surf.*, **12**, 271 (1984).
3. H. Hanssander, B. Johansson, and B. Tornell, The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles, *Colloids Surf.*, **40**, 93 (1989).
4. D. E. Tambe and M. M. Sharma, Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions, *Colloid Interface Sci.*, **157**, 244 (1993).
5. G. Lagaly, M. Reese, and S. Abend, Smectites as colloidal stabilizers of emulsion, *Appl. Clay Sci.*, **14**, 83 (1999).
6. K-L. Gosa and V. Uricanu, Emulsions stabilized with PEO-PPO-PEO block copolymers and silica, *Colloids Surf.*, **197**, 257 (2002).
7. J. Legrand, M. Chamerois, F. Placin, J. E. Poirier, J. Bibette, and F. Leal-Chalderon, Solid colloidal particles inducing coalescence in bitumen-in-water emulsions, *Langmuir*, **21**, 64 (2005).
8. R. Pichot, F. Spyropoulos, and I. T. Norton, Mixed-emulsifier stabilised emulsions: investigation of the effect of monoolein and hydrophilic silica particle mixtures on the stability against coalescence, *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 284 (2009).
9. B. P. Binks, J. A. Rodrigues, and W. J. Frith, Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant, *Langmuir*, **23**, 3626 (2007).
10. B. P. Binks and J. A. Rodrigues, Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation, *Langmuir*, **23**, 7436 (2007).
11. E. H. Lucassen-Reynders and M. V. D. Tempel, Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles, *J. Phys. Chem.*, **67**, 731 (1963).
12. D. E. Tambe and M. M. Sharma, Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 244 (1993).
13. B. P. Binks and S. O. Lumsdon, Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica, *Langmuir*, **16**, 2539 (2000).
14. E. Dickinson, Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions, *Trends in Food Sci. & Tech.*, **24**, 4 (2012).
15. P. Finkle, H. D. Draper, and J. H. Hildebrand, The theory of emulsification, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2780 (1923).
16. J. H. Schulman and J. Leja, Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO<sub>4</sub>), *J. Trans. Faraday Soc.*, **50**, 598 (1954).